

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-298352

(43)Date of publication of application : 24.10.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/075  
G02F 1/1339  
G03F 7/004  
H01L 21/027  
H05K 3/00  
H05K 3/06  
H05K 3/28

(21)Application number : 11-106783

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 14.04.1999

(72)Inventor : SATO HOZUMI  
OKANIWA MOTOKI  
UKO TOMOHIRO  
CHIBA HIDEKI

## (54) MATERIAL FOR ELECTRONIC PARTS AND METHOD FOR USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an optical cure object excellent in heat resistance, adhesion and electric insulating property in a short time and to ensure excellent shelf stability by incorporating a specified hydrolyzable silane compound and/or its hydrolyzate, a photo-acid generating agent and a dehydrating agent.

SOLUTION: The material for electronic parts contains a hydrolyzable silane compound of the formula  $(R_1)_pSi(X)_{4-p}$  and/or its hydrolyzate, a photo-acid generating agent and a dehydrating agent. In the formula,  $R_1$  is a 1-12C non-hydrolyzable organic group,  $X$  is a hydrolyzable group and  $(p)$  is an integer of 0-3. The material attains an accelerated optical cure reaction, has remarkably enhanced shelf stability, is not blocked by oxygen, can be patternwise exposed and has thermosetting property as well as photosetting property.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The charge of electronic-parts lumber characterized by containing a (following A) - (C) component.

(A) The hydrolysis nature silane compound shown by the general formula (1) and its hydrolyzate, or one of compound (R1)  $PSi(X)_4-P$  (1)

[— a hydrolysis nature machine and p of the organic radical of the un-hydrolyzing nature whose carbon numbers of R1 are 1-12, and X are the integers of 0-3 among a general formula (1).]

(B) Photo-oxide generating agent (C) dehydrating agent [claim 2] The charge of electronic-parts lumber according to claim 1 characterized by making viscosity into the value within the limits of 5-10000cps (measurement temperature of 25 degrees C).

[Claim 3] The charge of electronic-parts lumber according to claim 1 or 2 characterized by making 5% weight reduction temperature after photo-curing (measurement among nitrogen-gas-atmosphere mind) into the value within the limits of 200-500 degrees C.

[Claim 4] The charge of electronic-parts lumber given in any 1 term of claims 1-3 characterized by making specific inductive capacity (100kHz) after photo-curing into the value of 2.0-3.5 within the limits.

[Claim 5] The charge of electronic-parts lumber given in any 1 term of claims 1-4 characterized by making the volume resistivity after photo-curing into the value of  $1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{17}$  ohm-cm within the limits.

[Claim 6] The charge of electronic-parts lumber given in any 1 term of claims 1-5 characterized by making the coefficient of thermal expansion after photo-curing into the value of  $0.1 \times 10^{-5} - 100 \times 10^{-5}$ /degree C within the limits.

[Claim 7] The charge of electronic-parts lumber given in any 1 term of claims 1-6 characterized by making light transmittance after photo-curing (wavelength of 550nm) into 80% or more of value.

[Claim 8] Operation of the charge of electronic-parts lumber characterized by using the charge of electronic-parts lumber of a publication for any 1 term of claims 1-7 as the charge of semi-conductor closure lumber, the charge of semi-conductor under-filling lumber, the charge of semi-conductor protective coat lumber, the charge of interlayer insulation film lumber, the charge of circuit base material lumber, a flattening ingredient, the charge of circuit board protection lumber, the charge of etching-resist lumber, the charge of plating-resist lumber, or a charge of liquid crystal closure lumber.

[Claim 9] Operation of the charge of electronic-parts lumber characterized by including the process which carries out coating of said charge of electronic-parts lumber, an exposure process, and a heating process.

[Claim 10] Operation of the charge of electronic-parts lumber according to claim 8 or 9 characterized by including the process which carries out coating of said charge of electronic-parts lumber, a pattern exposure process, a development process, and a postbake process.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the charge of electronic-parts lumber, and its operation. It is related more with the operation of the charge of electronic-parts lumber excellent also in preservation stability which can obtain the photo-curing object which was excellent in thermal resistance, adhesion, electric insulation, etc. at the detail in a short time, and its charge of electronic-parts lumber.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the photo-curing object which was excellent in the adhesion over a substrate and was moreover excellent in thermal resistance, electric insulation, transparency, etc. is obtained in recent years, the photoresist ingredient containing a polysiloxane system constituent is proposed as a photoresist ingredient which replaces an acrylic photoresist ingredient and an epoxy system photoresist ingredient. For example, the photoresist ingredient which consists of epoxy group content alkoxysilane, the hydrolyzate of alkyl alkoxysilane, colloidal silica, and a photoinitiator is indicated by the U.S. Pat. No. 5,385,955 number. Moreover, after adding water and a catalyst and hydrolyzing, the photopolymer constituent which consists of alkali fusibility SHIROKISAMPORIMA which removes water and a catalyst and is obtained using a hydrophobic organic solvent or a drying agent, a photo-oxide generating agent, and a solvent is indicated by JP.6-148895.A. Furthermore, after adding water and a catalyst and hydrolyzing, the photopolymer constituent which consists of alkali fusibility SHIROKISAMPORIMA which removes water and a catalyst and is obtained, a photo-oxide generating agent, and a solvent is indicated by JP.10-246960.A by condensing making water, a catalyst, and byproduct alcohol distill.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, while the photoresist ingredient indicated by the U.S. Pat. No. 5385955 number tended to be influenced of moisture, the problem that a photo-curing rate was slow was seen. Therefore, it was easy to produce poor hardening and the problem of dispersion or a cone in the thermal resistance at the time of considering as a photo-curing object or a weatherproof property was seen. On the other hand, when it was going to photo-curing speed up [of this photoresist ingredient], the problem that preservation stability tends to fall was seen. Moreover, also about the photopolymer constituent indicated by JP.6-148895.A and JP.10-246960.A, while being easy to be influenced of moisture, the photo-curing rate was slow and the problem of being lacking in preservation stability was seen. That is, only by condensing using a hydrophobic organic solvent or making it distill, since moisture was not fully able to be removed from a photopolymer constituent and the dehydrating agent was not contained in the photopolymer constituent itself, effect of the moisture which invades from the outside, or the moisture which SHIROKISAMPORIMA generates with time was not able to be eliminated.

[0004] Then, the artificers of this invention found out that the problem mentioned above was solvable by combining a hydrolysis nature silane compound, a photo-oxide generating agent, and a dehydrating agent, as a result of inquiring wholeheartedly. That is, by adding a dehydrating

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie)

2006/12/25

[0012] Moreover, another mode of this invention is the operation of the charge of electronic-parts lumber mentioned above, and is characterized by using it as the charge of semi-conductor closure lumber (charge of potting lumber), the charge of semi-conductor under-filling lumber, the charge of semi-conductor protective coat lumber, the charge of interlayer insulation film lumber, the charge of circuit base material lumber, a flattening ingredient, the charge of circuit board protection lumber, the charge of etching-resist lumber, the charge of plating-resist lumber, or a charge of liquid crystal closure lumber. By using it for these applications, it is because the outstanding thermal resistance in the charge of electronic-parts lumber of this invention, specific inductive capacity, a volume resistivity, a coefficient of thermal expansion, and properties, such as transparency, can be demonstrated efficiently.

[0013] Moreover, in using the charge of electronic-parts lumber of this invention, it is desirable to carry out including the process which carries out coating of the charge of electronic-parts lumber, an exposure process, and a heating process. Thus, by using it, about the photo-curing reaction of the charge of electronic-parts lumber and a heat-curing reaction can also be used. Therefore, even if there are a part which is not exposed and a part where photo-curing is inadequate, the hardened material which was more excellent in thermal resistance and alkali-proof developer nature can be obtained by heating.

[0014] Moreover, in using the charge of electronic-parts lumber of this invention, it is desirable to apply the charge of electronic-parts lumber mentioned above including the pattern exposure process, the development process, and the postbake process. Thus, if it is used, the patternized photo-curing object can be obtained with a sufficient precision.

[0015]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of the operation in the charge of electronic-parts lumber of this invention or its typical operation is concretely explained from viewpoints, such as a constituent of the charge of electronic-parts lumber, and an application.

[0016] The 1st operation gestalt of [operation gestalt of \*\* 1st] this invention is a charge of electronic-parts lumber containing the hydrolyzate (A component) of a hydrolysis nature silane compound, a photo-oxide generating agent (B component), and a dehydrating agent (C component). Therefore, photo-curing of the hydrolyzate of the (A) component can be first carried out by irradiating ultraviolet rays at a photo-oxide generating agent using the acid which was made to generate an acid (acid active species) and was subsequently generated.

[0017] (1) The hydrolyzate used with the operation gestalt of the hydrolyzate 1st in a hydrolysis nature silane compound is a compound which hydrolyzed the hydrolysis nature silane compound shown by the general formula (1).

(R1)PSi(X)4-P (1)

[— a hydrolysis nature machine and p of the organic radical of the un-hydrolyzing nature whose carbon numbers of R1 are 1-12, and X are the integers of 0-3 among a general formula (1).] Here, the hydrolysis nature machine expressed with X usually points out the radical which is hydrolyzed and can generate a silanol group, or the radical which can form a siloxane condensate by heating under coexistence of a non-catalyst and superfluous water, and in a room temperature (25 degrees C) -100 degrees C temperature requirement. As such a hydrolysis nature machine X, a hydrogen atom, the alkoxy group of carbon numbers 1-12, a halogen atom, the amino group, a carboxyl group, etc. are mentioned. In addition, the hydrolysis nature machine X is the phase which the need of hydrolyzing when blending the constituent of the charge of electronic-parts lumber does not necessarily have, and carries out an optical exposure, and some [at least] hydrolysis nature machines should just be hydrolyzed. Therefore, when it is used without hydrolyzing a hydrolysis nature silane compound beforehand, photo-curing of the charge of electronic-parts lumber can be carried out by adding water in advance, making a hydrolysis nature machine hydrolyze, and making a silanol group generate.

[0018] Moreover, the organic radical R1 in a general formula (1) is a univalent organic radical which is un-hydrolyzing nature, and has the property which exists in stability as it is in the conditions by which the hydrolysis nature machine X is hydrolyzed. As such an organic radical R1, the alkyl group which is non-polymerization nature or polymerization nature, an aryl group, and an aralkyl radical are mentioned, for example, therefore, as a desirable hydrolysis nature

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie)

2006/12/25

agent in the charge of electronic-parts lumber, by removing effectively the moisture contained in the charge of electronic-parts lumber, the moisture generated by the self-condensation of a hydrolysis nature silane compound, the moisture which invades from the open air at the time of coating, the photo-curing reaction of the charge of electronic-parts lumber was sped up, and it found out raising preservation stability remarkably moreover. Therefore, this invention can obtain the photo-curing object excellent in thermal resistance, adhesion, electric insulation, etc. in a short time, and aims at offering the charge of electronic-parts lumber which was moreover excellent in preservation stability, and its operation.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to the charge of electronic-parts lumber containing a (following A) - (C) component.

(A) The hydrolysis nature silane compound shown by the general formula (1) and its hydrolyzate, or one of compound (R1) PSi(X)4-P (1)

[— a hydrolysis nature machine and p of the organic radical of the un-hydrolyzing nature whose carbon numbers of R1 are 1-12, and X are the integers of 0-3 among a general formula (1).]

(B) While making a photo-curing reaction quick by constituting a photo-oxide generating agent (C) dehydrating agent, thus the charge of electronic-parts lumber, preservation stability etc. can be raised remarkably. Moreover, this charge of electronic-parts lumber does not have oxygen inhibition, either, and can also carry out pattern exposure. In addition, this charge of electronic-parts lumber also has about [that it is a photoresist] and a thermosetting property, can be combined suitably and can be stiffened.

[0006] Moreover, in constituting the charge of electronic-parts lumber of this invention, it is desirable to make viscosity into the value within the limits of 5-10000cps (measurement temperature of 25 degrees C). Thus, by specifying the viscosity range, it can be suitably used as the charge of semi-conductor closure lumber excellent in restoration nature, the charge of semi-conductor under-filling lumber or the charge of liquid crystal closure lumber, etc. That is, if it may flow out of a predetermined part if viscosity is set to less than 5cps, and viscosity exceeds 10000cps conversely, a fluidity will fall and it will become easy to involve in air bubbles.

[0007] Moreover, in constituting the charge of electronic-parts lumber of this invention, it is desirable to make 5% weight reduction temperature after photo-curing (measurement among nitrogen-gas-atmosphere mind) into the value within the limits of 200-500 degrees C. Thus, by specifying weight reduction temperature 5%, the more excellent thermal resistance is obtained and it can be suitably used as a charge of circuit-protection lumber etc.

[0008] Moreover, in constituting the charge of electronic-parts lumber of this invention, it is desirable to make specific inductive capacity after photo-curing (frequency of 100kHz) into the value of 2.0-3.5 within the limits. Thus, by specifying the value of specific inductive capacity, the outstanding RF property is acquired and it can be suitably used as the charge of interlayer insulation film lumber, a charge of circuit-protection lumber, etc.

[0009] Moreover, in constituting the charge of electronic-parts lumber of this invention, it is desirable to make the volume resistivity after photo-curing into the value of  $1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{17}$  ohm-cm within the limits. Thus, by specifying a volume resistivity, the more excellent electric insulation is obtained and it can be suitably used as the charge of interlayer insulation film lumber, a charge of circuit-protection lumber, etc.

[0010] Moreover, in constituting the charge of electronic-parts lumber of this invention, it is desirable to make the coefficient of thermal expansion after photo-curing into the value of  $0.1 \times 10^{-5} - 100 \times 10^{-5}$  /degree C within the limits. Thus, since the thermal stability which was excellent by specifying a coefficient of thermal expansion is acquired, high dependability can be acquired when it is used as a charge of semi-conductor closure lumber etc.

[0011] Moreover, in constituting the charge of electronic-parts lumber of this invention, it is desirable to make light transmittance (wavelength of 550nm) at the time of considering as a photo-curing object into 80% or more of value. Thus, when the transparency which was more excellent by specifying light transmittance is acquired and it is used for the charge of semi-conductor closure lumber, the charge of semi-conductor under-filling lumber or the charge of liquid crystal closure lumber, etc., a closure condition etc. can be inspected visually.

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie)

2006/12/25

silane compound (a silane compound may only be called) expressed with a formula (1) Methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, a tetramethoxy silane, A tetra-ethoxy silane, acryloxypropyltrimethoxysilane (meta), Vinyltrimethoxysilane, GLURISHUIROKISHI propyltrimethoxysilane, Kind independent, such as 3-(3-methyl-3-oxetane methoxy) propyltrimethoxysilane and 3-(3-ethyl-3-oxetane methoxy) propyl triethoxysilane, or two or more sorts of combination are mentioned.

[0019] (2) The photo-oxide generating agent (B component) used for the charge of electronic-parts lumber which is the operation gestalt of a photo-oxide generating agent 1st is defined as the compound which can emit the acid active substance in which photo-curing (bridge formation) is possible by irradiating energy lines, such as light, in the hydrolysis nature silane compound which is the (A) component. Onium salt and a sulfonic acid derivative can be mentioned as such a photo-oxide generating agent. Moreover, the diaryl iodonium salt expressed with the following general formula (2) is more desirable among onium salt.

[R2-Ar1+Ar2-R3][Y-] (2)

R2 and R3 are univalent organic radicals among [general formula (2), respectively. May differ, even if the same, and as for either [at least] R2 or R3, the carbon number has four or more alkyl groups. Ar1 and Ar2 are aromatic series radicals, respectively, you may differ, even if the same, and it is a univalent anion and Y- is an anion chosen from the fluoride anion of periodic table 3 group and five groups or ClO4- and CF3-SO3-.

[0020] Moreover, although especially the addition of a photo-oxide generating agent is not restricted, it is desirable to usually consider as the value of 0.1 - 15 weight section within the limits to the (A) component 100 weight section. When the addition of a photo-oxide generating agent becomes under the 0.1 weight section, a photoresist falls and there is an inclination for sufficient cure rate not to be obtained. On the other hand, when the addition of a photo-oxide generating agent exceeds 15 weight sections, and it considers as the photo-curing object obtained, there is an inclination for the weatherability and thermal resistance of \*\* to fall. Therefore, when it considers as a photoresist and the photo-curing object obtained, it is more desirable that balance with the weatherability of \*\* etc. makes the addition of a photo-oxide generating agent the value of 1 - 10 weight section within the limits from a better viewpoint to the (A) component 100 weight section.

[0021] (3) Explain the dehydrating agent in a dehydrating-agent \*\* definition, next the 1st operation gestalt. First, the dehydrating agent used for the charge of electronic-parts lumber of the 1st operation gestalt is defined as the compound which affects and carries out effect to a photoresist and preservation stability by the compound changed into matter other than water by the chemical reaction, physical adsorption, or inclusion. The opposite property of preservation stability or a photoresist can be raised without spoiling the weatherability and thermal resistance of the charge of electronic-parts lumber by containing such a dehydrating agent. That is, in order that a dehydrating agent may absorb effectively the water which invades from the outside, the preservation stability of the charge of electronic-parts lumber can improve, and on the other hand, in the generated water, a dehydrating agent can raise the photoresist of absorption \*\*\*\*\* and the charge of electronic-parts lumber effectively one by one in the condensation reaction which is a photo-curing reaction.

[0022] \*\* Explain the class of dehydrating agent, next the class of dehydrating agent used for the 1st operation gestalt. Although especially the class of this dehydrating agent is not restricted, organic compounds, such as carboxylate, acetals (ketals are included), and a carboxylic anhydride, and inorganic compounds, such as ceramic powder, are mentioned. As such a dehydrating agent, kind independent, such as alt.methyl formate, ethyl orthoformate, alt.propyl formate, alt.butyl formate, alt.methyl acetate, alt.ethyl acetate, alt.propyl acetate, alt.butyl acetate, alt.methyl propionate and alt.ethyl propionate, acetic-acid trimethylsilyl, acetic-acid tributyl silyl, formic acid trimethylsilyl, oxalic acid trimethylsilyl, a dimethyl acetal, a diethyl acetal, ketene silyl acetals, an acetic anhydride, and a succinic anhydride, or two or more sorts of combination can be mentioned.

[0023] \*\* Although the description of a dehydrating agent and especially the description of a dehydrating agent are not restricted, in ordinary temperature and ordinary pressure conditions,

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie)

2006/12/25

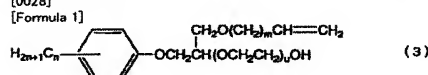
the compound which is a solid-state or a liquid is desirable, for example. Therefore, when a dehydrating agent is chosen from an organic compound, it is desirable to make the boiling point (under an ordinary pressure condition) into the value within the limits of 40-200 degrees C. That is, if the boiling point is the value of such within the limits, it is possible to be able to make it volatilize efficiently and to remove easily after photo-curing on room temperature (25 degrees C) -200 degree C desiccation conditions. What can be distributed to homogeneity is desirable so that the spreading nature of a photo-setting resin constituent and transparency may not be spoiled on the other hand, when a dehydrating agent is chosen from an inorganic compound.

[0024] \*\* Although especially the addition of the addition dehydrating agent of a dehydrating agent is not restricted, it is desirable to usually consider as the value of the 0.1 - 100 weight section within the limits to the (A) component 100 weight section. When the addition of a dehydrating agent becomes under the 0.1 weight section, a scarce inclination is in the manifestation of the addition effectiveness, and there is an inclination for the improvement effectiveness of preservation stability or a photoresist to be low. On the other hand, when the addition of a dehydrating agent exceeds the 100 weight sections, there is an inclination for the improvement effectiveness of preservation stability or a photoresist to be saturated. Therefore, more preferably, it is the value of 0.5 - 50 weight section within the limits to the (A) component 100 weight section about the addition of a dehydrating agent, and is the value of 1 - 10 weight section within the limits still more preferably.

[0025] (4) The charge of electronic-parts lumber which is the operation gestalt of an additive 1st can be made to contain a giant-molecule additive, a reactant diluent, a radical character photopolymerization initiator, a photosensitizer, an organic solvent, polymerization inhibitor, a polymerization initiation assistant, a leveling agent, a wettability amelioration agent, a surfactant, a plasticizer, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, an antistatic agent, a silane coupling agent, an inorganic bulking agent, a pigment, a color, etc.

[0026] For example, by adding a cationic polymerization nature monomer and an ethylene nature partial saturation monomer within the limits of 0.1 - 50 weight section to the (A) component 100 weight section as a reactant diluent, a photoresist can be adjusted, the thickness of the photo-curing object obtained can be adjusted, or hardening contraction can be reduced. By adding the silanol end poly dimethyl silicone of molecular weight 1000-10000, 3-methacryloxypropyl trimethoxy gardenia fruit run, 3-GURISHIJIROKISHI propyl trimethoxy SHISHIRAN, etc., the thickness of a photo-curing object can be thickly formed with 5-20 micrometers, or, more specifically, hardening contraction can be reduced.

[0027] Moreover, it is desirable to use a macromolecule additive per (A) component 100 weight section and within the limits of the 1 - 400 weight section. Although there is especially no limit in a giant-molecule additive, a vinyl system polymer is used general-purpose. Moreover, the macromolecule additive excellent in thermal resistance, such as polyimide, can also be used. Furthermore, it is desirable to add a fluorine content polymer. Thus, the dielectric constant of a photo-curing object can be reduced by adding a fluorine content polymer. It is desirable that it is the fluorine content polymer to which the polymerization of the fluorine content olefin compound was carried out, for example, the nonionic reactivity emulsifier expressed with the following general formula (3).



[0029] [— n is the integer of 1-20 among a general formula (3), m is the integer of 1-10, and u is the integer of 1-50.] A macromolecule additive has the desirable compound which introduced an alkoxy silyl radical, an isocyanate radical, the sulfhydryl group, the epoxy group, the oxetane radical, or the acryloyl radical, in order to make compatibility with the (A) component good.

[0030] Furthermore, in order to acquire good compatibility, the macromolecule additive obtained

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/12/25

tooth space 25micrometer / 25 micrometers), and it be develop after that using the sodium hydroxide water solution (1 % of the weight of concentration). Like [ it is \*\*\*\*\* from the result of drawing 12 . and ], the inclination for an evaluating point to be high was seen so that postbake temperature was high, but when postbake temperature became 100 degrees C or more, the saturated inclination was seen.

The evaluating point 4: The photo-curing object is reproducing the photo-mask pattern thoroughly.

The evaluating point 3: The photo-curing object is reproducing the photo-mask pattern nearly thoroughly.

The evaluating point 2: There is a surface tuck of the hardening film a little, and it swells slightly by MIBK.

The evaluating point 1: There is a surface tuck of the hardening film and dissolve by MIBK.

[0036] \*\* It is desirable to make into the value within the limits of 200-500 degrees C 5% weight reduction temperature (measurement among nitrogen-gas-atmosphere mind) of the photo-curing object obtained from the charge of property electronic-parts lumber of a photo-curing object. If weight reduction temperature becomes less than 200 degrees C 5%, in case this reason will form the circuit board, it is because thermal resistance may pose a problem and it may be unable to be used for the charge of circuit-protection lumber etc. On the other hand, when it exceeds 500 degrees C, it is because the class of usable ingredient may be restricted to the charge of electronic-parts lumber too much. Therefore, it is more desirable to make 5% weight reduction temperature (measurement among nitrogen-gas-atmosphere mind) of a photo-curing object into the value within the limits of 250-450 degrees C from heat-resistant temperature required for circuit board formation or a point with better balance with a limit of the material of construction, and it is more desirable to consider as the value within the limits which are 300-425 degrees C.

[0037] Moreover, it is desirable to make into the value of 2.0-3.5 within the limits specific inductive capacity (frequency of 100kHz) of the photo-curing object obtained from the charge of electronic-parts lumber. This reason is because the class of usable ingredient may be restricted to the charge of electronic-parts lumber too much if this specific inductive capacity becomes less than 2.0, and is because high frequency loss may become large, or impedance matching may become difficult and it may be unable to be used for the charge of interlayer insulation film lumber, or the charge of semi-conductor closure lumber on the other hand, if 3.5 is exceeded. Therefore, it is more desirable to make specific inductive capacity (frequency of 100kHz) of a photo-curing object into the value of 2.0-3.3 within the limits from a point with the better balance of high frequency loss etc. and a limit of the material of construction, and it is still more desirable to consider as the value of 2.0-3.0 within the limits.

[0038] Moreover, it is desirable to make into the value of 1x1014 - 1x1017 ohm-cm within the limits the volume resistivity of the photo-curing object obtained from the charge of electronic-parts lumber. This reason is because electric insulation falls and the activity to applications, such as a charge of interlayer insulation film lumber, and a charge of semi-conductor closure lumber or a charge of semi-conductor under-filling lumber, may be restricted, if this volume resistivity becomes under 1x1014ohm and cm, and when a volume resistivity exceeds 1x1017 ohm-cm, it is because the class of usable ingredient may be restricted to the charge of electronic-parts lumber too much. Therefore, it is more desirable to make the volume resistivity of a photo-curing object into the value of 1x1015 - 1x1017 ohm-cm within the limits from a point with the better balance of electric insulation and a limit of the material of construction, and it is still more desirable to consider as the value of 5x1015 - 5x1016 ohm-cm within the limits.

[0039] Moreover, it is desirable to make into the value of 0.1x10-5 - 100x10-5/degree C within the limits the coefficient of thermal expansion of the photo-curing object obtained from the charge of electronic-parts lumber. This reason is because the class of usable ingredient may be restricted to the charge of electronic-parts lumber too much if this coefficient of thermal expansion will be less than [ 0.1x10-5/degree C ], and when a coefficient of thermal expansion exceeds 100x10-5/degree C, it is because it becomes easy to generate thermal stress and the activity to applications, such as a charge of interlayer insulation film lumber, and a charge of semi-conductor closure lumber or a charge of semi-conductor under-filling lumber, may be

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/12/25

by using an azo content polysiloxane as a radical generating agent, and carrying out the polymerization of the vinyl monomer is desirable. Moreover, in order to make alkali development property good, it is desirable to introduce a carboxyl group, a phenolic group, etc. Thus, since internal stress can be reduced by using a macromolecule additive, also when it considers as the hardening paint film of 10 micrometers or more of thickness, generating of a crack can be prevented effectively. Moreover, the photo-curing object which has the outstanding alkali development property can be obtained by using a macromolecule additive in this way.

[0031] (5) charge of electronic-parts lumber \*\* — It is desirable to make into the value within the limits of 5-10000cps (25 degrees C) viscosity of the charge of electronic-parts lumber which is the operation gestalt of description 1st. When viscosity exceeds these range, there is an inclination it to become difficult to form a uniform paint film. In addition, the loadings of a viscosity controlling agent (reactant diluent) or an organic solvent can adjust suitably the viscosity of this charge of electronic-parts lumber.

[0032] \*\* When using the charge of electronic-parts lumber which is the operation gestalt of the coating approach 1st, first, an application member (a semiconductor device, a substrate, circuit pattern) is coated, or, generally the approach of carrying out potting is taken. Here, although especially the coating approach or the potting approach of the charge of electronic-parts lumber are not restricted, approaches, such as a dipping method, a spray method, the bar coat method, the roll coat method, a spin coat method, the curtain coat method, gravure, the silk screen method, the metal mask method, the slit-die coat method, or the ink jet method, can be used, for example.

[0033] \*\* Especially as a means to irradiate light, it is not restricted to the charge of electronic-parts lumber which is the operation gestalt of the optical exposure 1st, and various means can be adopted according to an application. For example, using the light source of a high-pressure mercury lamp, a low-pressure mercury lamp, a metal halide lamp, an excimer lamp, etc., the optical exposure of ultraviolet rays with a wavelength of 200-500nm or the light can be carried out so that light exposure may serve as 100 - 2000 mJ/cm2. Moreover, the charge of electronic-parts lumber can also be irradiated, making the convergence light obtained using the laser beam or the lens, the mirror, etc. scan. Furthermore, it is also desirable to carry out pattern exposure using the light guide section material which irradiates a non-converging light at a constituent or comes to bundle many optical fibers through this pattern mask using the mask which has the light transmission section of a predetermined pattern. Thus, when pattern exposure was carried out and it uses for the resin for semi-conductor closure etc., cannot expose the resin for semi-conductor closure adhering to a garbage, and it can be removed.

[0034] \*\* It is desirable to expose postbake and the charge of electronic-parts lumber, and to heat further for [ 1 minute - ] 120 minutes at the temperature within the limits of [ after creating a photo-curing object ] 70-200 degrees C (postbake). Thus, in addition to hardening by the photo-curing reaction, hardening by the heat-curing reaction can be promoted by carrying out postbake. Heat curing of the residue (a hydroxyl group and alkoxy group) which did not carry out photo-curing in the (A) component in the charge of electronic-parts lumber can more specifically be carried out using oven, a hot plate, or infrared-heating equipment, and it can consider as the photo-curing object which was more excellent in thermal resistance or a development property. In addition, in conventional photosensitive polyimide system resin etc., since postbake with a high temperature of 250 degrees C or more was generally required, the case where the semiconductor device and connection place to mount were damaged was seen. However, since the postbake in low temperature is possible for the charge of electronic-parts lumber of this invention, it does not have such a problem.

[0035] Here, postbake conditions are explained more to a detail using drawing 12 . Drawing 12 takes postbake temperature (postbake time amount is fixed at 60 minutes) on an axis of abscissa, is shown on it, takes the points 1-4 about a development property evaluating

[ following ] on an axis of ordinate, and is shown on it moreover, the charge of electronic parts lumber be the constituent of the example 1 mention later, using bar coater, it be form so that the thickness after desiccation may be set to 5 micrometers on a quartz plate, it be expose so that it may become 200 mJ/cm2 at it through the photo mask of the shape of a stripe (line &

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/12/25

restricted. Therefore, it is more desirable to make the coefficient of thermal expansion of a photo-curing object into the value of 0.5x10-5 - 50x10-5/degree C within the limits from a point with the better balance of thermal stability, connection dependability, and a limit of the material of construction, and it is still more desirable to consider as the value within the limits which are 1.0x10-5 - 30x10-5/degree C.

[0040] Moreover, it is desirable to make into 80% or more of value light transmittance (wavelength of 550nm) of the photo-curing object obtained from the charge of electronic-parts lumber. This reason is because transparency falls and the activity to applications, such as a charge of semi-conductor closure lumber, and a charge of semi-conductor under-filling lumber or a charge of liquid crystal closure lumber, may be restricted, when this light transmittance becomes less than 80%. Therefore, since transparency improves more, it is more desirable to make light transmittance (wavelength of 550nm) of a photo-curing object into 90% or more of value, and it is still more desirable to consider as 95% or more of value.

[0041] The 2nd operation gestalt of [operation gestalt of \*\* 2nd] this invention is the embodiment which used the charge of electronic-parts lumber which is the 1st operation gestalt for the charge of semi-conductor closure lumber (the charge of potting lumber may be called). It explains referring to drawing 1 . Drawing 1 is a sectional view in the package substrate (monolayer BGA) 11 by which semi-conductor closure was carried out. That is, after carrying out electrical connection of the electrode 13 of a semiconductor device 12 to the electrode 15 on a substrate 14 through a bonding wire 16, potting of the charge of electronic-parts lumber of this invention which carried out viscosity control has been carried out from the perimeter so that a bonding wire 16 may be laid underground at least. Subsequently, photo-curing of such a closed charge of electronic-parts lumber is exposed and carried out, or heat curing is used together and stiffened further, and it constitutes as a charge 17 of semi-conductor closure lumber. In addition, in this package substrate 11, there is the description of having attached the pewter ball 18 so that it can mount in the field where the semiconductor device 12 in a substrate 14 was mounted, and the field of an opposite hand to a mother board etc. further.

[0042] Here, the liquefied epoxy system resin of a heat-curing mold and the silicone system resin of a heat-curing mold were conventionally used abundantly at the application of the charge of semi-conductor closure lumber. Therefore, all needed to be heated at the elevated temperature, productivity was scarce, or high internal stress occurred, and problems — it is easy to produce a crack — were seen. Moreover, when which resin was used and the charge of semi-conductor closure lumber carried out adhesion etc. to an unnecessary part, it was difficult to remove, after carrying out heat curing as a matter of fact. It can prevent easily generating of the thermal stress resulting from a coefficient-of-thermal-expansion difference in the meantime while it protects a semiconductor device 12 and a substrate 14 mechanically, since coefficient of thermal expansion approximates the charge 17 of semi-conductor closure lumber obtained from the charge of electronic-parts lumber of this invention to it with it of a semiconductor device 12 to the top where an elastic modulus is high. Moreover, to the top where water absorption is low, since the charge 17 of semi-conductor closure lumber in the package substrate 11 is excellent in antifouling property, it can prevent trespass of the moisture from a perimeter, a contamination, etc. easily. Moreover, since this charge 17 of semi-conductor closure lumber is excellent in optical transparency, it can inspect easily the junction condition and closure condition of a bonding wire 16. Furthermore, in front of photo-curing, when the charge of electronic-parts lumber adheres in addition to a request part, as this part is not exposed, an organic solvent can be used behind and development clearance can be carried out. Therefore, when the charge of electronic-parts lumber of this invention is used as a charge 17 of semi-conductor closure lumber, it is user-friendly and, moreover, the outstanding connection dependability can be acquired in the package substrate 11.

[0043] In addition, when using the charge of electronic-parts lumber of this invention for the charge 17 of semi-conductor closure lumber, in order to decrease internal stress, it is desirable to add a rubber component and a bulking agent. For example, when mean particle diameter adds a silica particle, and the rubber component or the reactant diluent within the limits which are 0.001-0.2 micrometers within the limits of 0.1 - 50 weight section to the (A) component 100

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/12/25



weight section, hardening contraction of the charge 17 of semi-conductor closure lumber obtained as a photo-curing object can be reduced remarkably. Moreover, since the mechanical strength of the charge 17 of semi-conductor closure lumber also increases, the endurance and dependability of a semiconductor device can be raised further. In addition, it is also desirable to use two or more kinds of charges of electronic-parts lumber from which an elastic modulus differs. For example, it is desirable to use the charge of semi-conductor closure lumber with a comparatively small elastic modulus which added the reactant diluent, the rubber component, etc. for the perimeter of a bonding wire 16, to use the charge of semi-conductor closure lumber with a comparatively high elastic modulus for the perimeter further, and to consider as multilayer structure. Thus, if constituted, while giving too much stress will be lost to a bonding wire 16 and its connection place, the mechanical protection nature from the outside can improve and the more excellent dependability can be acquired.

[0044] The 3rd operation gestalt of [operation gestalt of \*\* 3rd] this invention is the embodiment which used the charge of electronic-parts lumber which is the 1st operation gestalt for the charge of semi-conductor under-filling lumber. It explains referring to drawing 2 and drawing 3. Drawing 2 is a sectional view in the TCP semiconductor device 20. That is, after carrying out electrical connection of a semiconductor device 21 and the substrate 22 by the flip chip method through a bump 23, it is the configuration which was filled up with the charge of electronic-parts lumber of this invention between the semiconductor device 21 and the substrate 22, uses together photo-curing or heat curing, was made to harden it, and was made into the charge 25 of semi-conductor under-filling lumber. Moreover, drawing 3 is drawing showing the example of the restoration approach of the charge 25 of semi-conductor under-filling lumber using the photosensitivity of the charge of electronic-parts lumber of this invention.

[0045] Here, the hypoviscosity liquefied epoxy system resin of a heat-curing mold was conventionally used abundantly at the application of the charge of semi-conductor under-filling lumber. Therefore, it needed to heat at the elevated temperature, and productivity was scarce, or high internal stress occurred, and problems — it is easy to produce a crack — were seen. The charge 25 of semi-conductor under-filling lumber of this invention adds for example, a flow regulator, has adjusted viscosity to the value within the limits of 100–5000cps (measurement temperature of 25 degrees C), can use a dispenser for the gap between a semiconductor device 21 and a substrate 22 (usually 30–100 micrometers), and can be made to fill it up with it without a clearance to it. Moreover, since coefficient of thermal expansion resembles the top where an elastic modulus is high with the semiconductor device 21 when the charge 25 of semi-conductor under-filling lumber is stiffened, generating of the thermal stress resulting from the coefficient-of-thermal-expansion difference between a semiconductor device 21 and a substrate 22 can be prevented easily. Furthermore, since there are few impurity ion contents, the hardened material of this charge 25 of semi-conductor under-filling lumber is excellent in the top where water absorption is low at electric corrosion-proof nature. Therefore, when the charge of electronic-parts lumber of this invention is used as a charge 25 of semi-conductor under-filling lumber, the outstanding connection dependability can be acquired in the TCP semiconductor device 20. [0046] Moreover, when the charge of electronic-parts lumber of this invention is used as a charge 25 of semi-conductor under-filling lumber, quick and accuracy can be filled up with it by between a semiconductor device 21 and substrates 22 using the photosensitivity. On a substrate 22, if the restoration approach is explained referring to drawing 3, as shown in drawing 3 (a), after carrying out the laminating of the non-hardened charge 26 of semi-conductor under-filling lumber extensively, as shown in drawing 3 (b), through a photo mask 27, short-time exposure of the ultraviolet rays 24 will be carried out, and it will consider as the charge 25 of semi-conductor under-filling lumber of a semi-hardening condition only at an under-filling relevance part. Subsequently, as shown in drawing 3 (c), alkali development clearance of the unexposed part 26 is carried out, and the opening section 29 is formed in a charge of semi-conductor under-filling lumber 25 relevance part. In addition, this charge 25 of semi-conductor under-filling lumber has the description of a line / tooth-space = 25 / 25-micrometer development being possible, and excelling also in resolution. Subsequently, after doing alignment so that it may join to the

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/12/25

device 46 and the conductor 44 in a substrate 43 goes wrong, since it has not hardened thoroughly. Furthermore, since the charge 42 of flip chip mounting lumber of this invention is excellent in transparency, it can make accuracy alignment between a semiconductor device 46 (bump 45) and a substrate 43 (conductor 44). Moreover, photo-curing of the charge 42 of flip chip mounting lumber of this invention can fully be carried out by carrying out an optical exposure from [ of the gap of a semiconductor device 46 and a substrate 43 ] a side face. Therefore, to the top where an elastic modulus is high, the photo-curing object of the charge 42 of flip chip mounting lumber has a low coefficient of thermal expansion, and moreover, since the top where water absorption is low has few impurity ion contents, it can acquire long-term connection dependability in the FCOB semiconductor device 49. [0050] In addition, when using the charge of electronic-parts lumber of this invention for the charge 42 of flip chip mounting lumber, it is also desirable to add metal particles or the metal plating particles 40, such as nickel, by 0.1 – 10vol% of within the limits. thus, by constituting, it becomes paste-like, workability improves and anisotropic conductivity obtains — having — contiguity — a conductor (each bump 45 — each — a conductor 44) — lower connection resistance can be acquired between a bump 45 and a conductor 44, without generating a short circuit in between.

[0051] The 5th operation gestalt of [operation gestalt of \*\* 5th] this invention is the embodiment which used the charge of electronic-parts lumber which is the 1st operation gestalt for the charge of semi-conductor protection lumber (the passivation film is included). It explains referring to drawing 5. Drawing 5 (a) is the top view of the semiconductor device 56 with the semi-conductor protective coat 54 which carried out the laminating of the charge of semi-conductor protection lumber of this invention to the front face of the semi-conductor wafer 52 in which the circuit pattern was prepared, carried out photo-curing after that to it, and constituted it on it. In addition, the semi-conductor wafer 52 is classified into each semiconductor device 56 by the dicing line 53 with the semi-conductor protective coat 54. Moreover, drawing 5 (b) is the elements on larger scale of drawing 5 (a), and is drawing showing electrode 58 part in each semiconductor device 56.

[0052] Here, the inorganic material obtained with polyimide system resin and vacuum deposition of a photo-curing mold was conventionally used abundantly at the application of the charge of semi-conductor protection lumber. Among these, the polyimide system resin of a photo-curing mold absorbed moisture, the adhesion force declined, hardening colored, or problems — a hardening reaction may be slow — were seen. the adhesion force in which the charge of semi-conductor protection lumber of this invention was excellent to it the silicon which is the component of the semi-conductor wafer 52 — \*\*\* — things are made. Moreover, since the photo-oxide generating agent is used, in room temperature conditions, photo-curing of the charge of semi-conductor protection lumber of this invention can be promptly carried out under atmospheric air. Furthermore, the semi-conductor protective coat 54 obtained from the charge of semi-conductor protection lumber of this invention has high transparency, and moreover, there are few contents of impurity ion and it is excellent in corrosion resistance. In addition, the charge of semi-conductor protection lumber of this invention is excellent in the resolution at the time of carrying out pattern exposure, and as shown in drawing 5 (b), it can expose the electrode 58 of a semiconductor device 56 with a sufficient precision. Therefore, the section stop at the time of mounting this semiconductor device 56 can be raised.

[0053] In addition, when using the charge of electronic-parts lumber of this invention for the charge of semi-conductor protection lumber, it is desirable to add the silica particle and the reactant diluent within the limits whose mean particle diameter is 0.001–0.2 micrometers. Thus, by adding a silica particle etc., hardening contraction of the semi-conductor protective coat 54 obtained as a photo-curing object can be reduced, electric insulation can be raised, or the endurance and dependability of the semiconductor device 56 with the semi-conductor protective coat 54 can be raised further.

[0054] The 6th operation gestalt of [operation gestalt of \*\* 6th] this invention is the embodiment which used the charge of electronic-parts lumber which is the 1st operation gestalt for the charge of interlayer insulation film lumber. It explains referring to drawing 6. Drawing 6 is

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/12/25

electrode 28 on a substrate 22, while the bump 23 of a semiconductor device 21 mounts a semiconductor device 21 by heating in the direction of an arrow head and pressurizing it, she can do melting of the charge 25 of semi-conductor under-filling lumber, and can make the gap between a semiconductor device 21 and a substrate 22 fill up with it without a clearance, as shown in drawing 3 (d). If it is this approach, since semi-hardening has been carried out beforehand, the charge 25 of under-filling lumber can reduce hardening distortion generated after mounting a semiconductor device 21 as compared with heat-curing mold under-filling. Then, although not illustrated, it is desirable to heat in order to expose further in order to carry out photo-curing of the charge 25 of semi-conductor under-filling lumber thoroughly, or to carry out heat curing.

[0047] In addition, if heat curing of the charge 25 of semi-conductor under-filling lumber of this invention is explained more to a detail, even if the amount of [ the case where exposure of the charge 25 of semi-conductor under-filling lumber is inadequate, and ] unexposed part is, self-bridge formation of the (A) component can be carried out at the temperature of about 70–200 degrees C, for example by [ for 1 – 180 minutes ] carrying out time amount heating. In that case, it is desirable to add further the heat hardening component which contains a heating curing catalyst, for example, a dibutyltin lauryl acid, and an oxetane radical in the charge 25 of semi-conductor under-filling lumber, for example, 3-(3-methyl-3-oxetane methoxy) propyl triethoxysilane, per (A) component 100 weight section and within the limits of 0.01 – 10 weight section. Thus, by constituting, it is low temperature and a short time further, and it is possible to promote heat curing. Moreover, in order to ease the stress generated according to the difference of the distortion at the time of hardening, and the coefficient of thermal expansion of a substrate 22 and a semiconductor device 21, it is desirable to use a rubber component and a filler like the charge of semi-conductor closure lumber within limits which do not spoil thermal resistance. these — the (A) component — receiving — \*\*\*\* for 30 – 60 weight sections — by things, distortion can be eased and endurance and dependability improve.

[0048] The 4th operation gestalt of [operation gestalt of \*\* 4th] this invention is the embodiment which used the charge of electronic-parts lumber which is the 1st operation gestalt for the charge of flip chip mounting lumber. It explains referring to drawing 4. Drawing 4 (a) – (c) is drawing for explaining the process which carries out flip chip mounting of the semiconductor device 48 using the charge 42 of flip chip mounting lumber. First, as shown in drawing 4 (a), a spin coater etc. is used and the laminating of the charge 42 of flip chip mounting lumber is carried out to the applicable part of the substrate 43 which mounts a semiconductor device 46. In addition, the charge 42 of flip chip mounting lumber is beforehand formed in the shape of a film, and it is also desirable to lay it in the mounting part of a substrate 43. Subsequently, as shown in drawing 4 (b), after carrying out alignment of the bump 45 in a semiconductor device 46, and the conductor 44 in a substrate 43, using junction equipment (not shown), through the charge 42 of flip chip mounting lumber, it heats in the direction shown in an arrow head 48, and it is pressurized from a semiconductor device 46 side on the temperature of 120–300 degrees C, a pressure 5 – 100 kgf/cm<sup>2</sup>, and the conditions for 2 – 60 seconds. Thus, by processing, electrical connection of a bump 45 and the conductor 44 can be carried out, and by exposing it to drawing 4 (c), as an arrow head shows, photo-curing can be carried out and it can fix still more firmly. Therefore, eventually, as shown in drawing 4 (c), the FCOB semiconductor device 49 with high connection dependability can be constituted.

[0049] Here, the hypoviscosity liquefied epoxy system resin of a heat-curing mold was conventionally used abundantly at the application of the charge of flip chip mounting lumber. Therefore, it needed to heat at the elevated temperature, and productivity was scarce, or high internal stress occurred, and problems — it is easy to produce a crack — were seen. Since it flows easily by heating and pressurizing to it although the charge 42 of flip chip mounting lumber of this invention has high electric insulation, the electrical connection resistance which did not remain between the bump 45 in a semiconductor device 46 and the conductor 44 in a substrate 43, and was excellent can be obtained. Moreover, on heating and the application-of-pressure conditions which were mentioned above, the charge 42 of flip chip mounting lumber of this invention can be easily repaired, even if the alignment between the bump 45 in a semiconductor

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/12/25

drawing showing the production process of the build up multilayer substrate 89 which used the charge of interlayer insulation film lumber, and consists of four processes shown in drawing 6 (a) – drawing 6 (d). First, drawing 6 (a) is drawing showing the condition of having performed surface roughening processing while forming the inner layer circuit patterns 61 and 62 in the front face of the circuit board 60. In addition, it cannot be overemphasized that the charge of electronic-parts lumber which is the 1st operation gestalt can be used as a component of the circuit board 60. Following drawing 6 (b) is drawing showing the condition of having applied to both sides the charges 63 and 64 of electronic-parts lumber (interlayer insulation film) which are the 1st operation gestalt as the inner layer circuit patterns 61 and 62 with a thickness of 10 micrometers are laid under both sides of the circuit board 60 as an example, respectively. Following drawing 6 (c) is drawing showing the condition of having carried out photo-curing of the charges 63 and 64 of electronic-parts lumber, and having considered as the interlayer insulation film by exposing through a positive film 65. By irradiating ultraviolet rays to charges 63 and 64 of electronic-parts lumber other than a through hole 66 relevance part, photo-curing is carried out, the charges 63 and 64 of electronic-parts lumber of an unexposed part are developed, and, more specifically, a through hole 66 is formed. Following drawing 6 (d) is drawing showing the condition of having penetrated the inner layer circuit patterns 61 and 62 and the circuit board 60 of an interlayer insulation film which were formed in both sides of the circuit board 60, and having created the through hole 67. This through hole 67 can be easily created using a drill etc. In addition, after drawing 6 (d) carries out resin surface roughening processing of the inner surface of through holes 66 and 67, it carries out plating processing and shows the condition of having formed the outer layer circuit pattern 68.

[0055] Here, the epoxy system resin of a heat-curing mold or a photo-curing mold was conventionally used abundantly at the application of an interlayer insulation film. However, among these, the epoxy system resin of a heat-curing mold had the slow hardening reaction, the hardening reaction varied, or thermal resistance was inadequate, or the epoxy system resin of a photo-curing mold absorbed moisture, and, on the other hand, the problem of the adhesion force with a circuit pattern declining was seen. The interlayer insulation films 63 and 64 which consist of a charge of electronic-parts lumber of this invention can be promptly formed to it using a photo-curing reaction. Moreover, these interlayer insulation films 63 and 64 are excellent in thermal resistance, electric insulation, and hygroscopicity, and can acquire the outstanding resistance stability from there being little heat deformation etc. Furthermore, since these interlayer insulation films 63 and 64 are excellent in the adhesion force with nonelectrolytic plating liquid resistance, spatter resistance, or the circuit pattern 68, they have the description that nonelectrolytic plating and electrolysis plating can be performed easily. In addition, for example, circuit thickness can use suitably the interlayer insulation films 63 and 64 explained with the 6th operation gestalt also as an interlayer insulation film for thin film multilayered circuit boards 2 micrometers or less. In addition, when using the charge of electronic-parts lumber of this invention for the charge of interlayer insulation film lumber, it is desirable to add the particle-like rubber component whose mean particle diameter is 0.001 micrometers – 20 micrometers, and a filler. thus, the conductor which can acquire a good roughening side and is formed of plating processing when surface roughening processing is performed by adding a particle-like rubber component etc. — the firm adhesion over the insulating layer of wiring can be acquired.

[0056] The 7th operation gestalt of [operation gestalt of \*\* 7th] this invention is the embodiment which used the charge of electronic-parts lumber which is the 1st operation gestalt for the charge of circuit base material lumber (charge of hole aperture TAB tape lumber). It explains referring to drawing 7. Drawing 7 (d) is drawing showing the production process of the hole aperture TAB tape 70 which consisted of 71 for circuit base materials, and a circuit pattern 72, and consists of four processes of drawing 7 (a) – drawing 7 (d). First, drawing 7 (a) is drawing showing the condition that it carried out the laminating as an example on the thin film 73 for circuit patterns which consists of copper, having used as the charge 74 of circuit base material lumber the charge of electronic-parts lumber which is the 1st operation gestalt. It can consider as the charge 74 of circuit base material lumber which has uniform thickness by the spin coat

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/12/25

method and the roll coat method. Moreover, in order to raise the adhesion of the thin film 73 for circuit patterns, and the charge 74 of circuit base material lumber, it is also desirable to prepare the primer layer (not shown) which consists of urethane system resin or a silane coupling agent. Following [drawing 7 \(b\)](#) is drawing showing the condition of having carried out pattern exposure of the charge 74 of circuit base material lumber in the configuration adapted to the circuit base material 71 for hole difference TAB tapes. The other parts 71 are exposed through a photo mask 75 so that the part 74 equivalent to the hole aperture part (window part 77) in the circuit base material 71 for TAB tapes may specifically serve as unexposed. Following [drawing 7 \(c\)](#) is drawing showing the process which carries out alkali development of the part for the unexposed part of the charge 74 of circuit base material lumber. That is, also when the hole aperture part 77 in the circuit base material 71 of the TAB tape 70 is formed and a semiconductor device (not shown) is carried in the TAB tape 70, the stress resulting from the circuit base material 71 in the TAB tape 70 is eased, and the outstanding resistance dependability is acquired. In addition, since the charge 74 of circuit base material lumber of this invention is using as an example the hydrolysis nature silane compound which has a carboxyl group, it can show the outstanding lye development nature. The following [drawing 7 \(d\)](#) is drawing showing the condition of having constituted the hole aperture TAB tape 70 which patternizes the thin film 73 for circuit patterns, and has the circuit pattern 72. In addition, although the \*\*\*\* process for perforation is not shown in [drawing 7](#), it is needless to say and this process can be prepared in arbitration. Moreover, it can galvanize to the circuit pattern 72, or the process which forms a bump can also be established separately.

[0057] Here, a heat-curing mold and the polyimide system resin of photo-curing type \*\* were conventionally used abundantly at the application of the charge of hole aperture TAB tape lumber. However, among these, the polyimide system resin of a heat-curing mold had the slow hardening reaction, the hardening reaction varied, or thermal resistance was inadequate, or the polyimide system resin of a heat-curing mold absorbed moisture, and, on the other hand, the problem of the adhesion force with a circuit pattern declining was seen. While being able to carry out photo-curing of the charge 74 of circuit base material lumber of this invention promptly to it using a photo-curing reaction, since it excels in development nature, the hole aperture part in the circuit base material for TAB tapes can be formed with a sufficient precision. Moreover, this charge of circuit base material lumber is excellent in thermal resistance or electric insulation, and can acquire the outstanding resistance stability from there being little heat deformation etc. Furthermore, this charge of circuit base material lumber has little hygroscopicity and internal stress generating, and can acquire the more excellent resistance stability.

[0058] The 8th operation gestalt of [operation gestalt of \*\* 8th] this invention is the embodiment which used the charge of electronic-parts lumber which is the 1st operation gestalt for the flattening ingredient. It explains referring to [drawing 8](#). [Drawing 8 \(a\)](#) - (d) is drawing showing the example of a process which uses the flattening ingredient 82 of this invention and is used as the flattening film 84 to the front face of a substrate 80 in which the conductor pattern 81 was formed. First, after preparing the substrate 80 with which the conductor pattern 81 shown in [drawing 8 \(a\)](#) was formed, as shown in [drawing 8 \(b\)](#), the laminating of the flattening ingredient 82 is carried out. In this condition, from the direction shown in an arrow head 83, the flattening ingredient 82 is exposed completely and carries out photo-curing. Subsequently, as shown in [drawing 8 \(c\)](#), it grinds using a grinder (not shown) and a front face considers as the smooth flattening film 84. As shown in [drawing 8 \(d\)](#), even when the laminating of the interlayer insulation film 85 is carried out on the flattening film 84, the interlayer insulation film 85 is smooth and, therefore, can form a circuit pattern correctly and easily further on an interlayer insulation film 85.

[0059] Here, polyimide system resin, fluororesin, etc. of a photo-curing mold were conventionally used for the application of a flattening ingredient. However, the adhesion force declined or problems, like polyimide system resin has the need of absorbing moisture and carrying out postbake at an elevated temperature 300 degrees C or more were seen. Moreover, the adhesion force of fluororesin over a substrate was low, and problems, like a mechanical strength is scarce were seen. The flattening ingredient 82 of this invention can show the adhesion force which was

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/12/25

charge 93 of circuit board protection lumber can be raised remarkably, and endurance and dependability can be further raised as a result.

[0063] The 10th operation gestalt of [operation gestalt of \*\* 10th] this invention is the embodiment which used the charge of electronic-parts lumber which is the 1st operation gestalt for the charge of negative-mold etching-resist lumber. It explains referring to [drawing 10](#). [Drawing 10 \(a\)](#) - (e) is drawing showing how to manufacture the circuit pattern 111 in a semiconductor device etc., using the charge of negative-mold etching-resist lumber. That is, as shown in [drawing 10 \(a\)](#), after preparing the conductor 113 by which the laminating was carried out on the substrate 112, as shown in [drawing 10 \(b\)](#), the laminating of the charge 114 of negative-mold etching-resist lumber of this invention is carried out to the thickness of 1-20 micrometers. Subsequently, as shown in [drawing 10 \(c\)](#), after carrying out pattern exposure of the ultraviolet rays 118 through the pattern mask 115, as shown in [drawing 10 \(d\)](#), alkali development is carried out and the resist 118 for etching is formed. Subsequently, the conductor 113 exposed between the resists 118 for etching is etched, and it considers as a circuit pattern 111. In addition, although not illustrated, after that, the resist 118 for etching may be removed, or it can leave as it is, and can also use as electric insulation film (insulation film between layers). Furthermore, a circuit pattern 111 forms a conductor 113 by nonelectrolytic plating or the sputter, and it can be used as plating resist instead of etching resist, and it can also form it with electrolysis plating.

[0064] Here, the phenol system resin of a photo-curing mold etc. was conventionally used abundantly at the application of the charge of resist lumber. Since it absorbs moisture, and the adhesion force declined, problems, like a hardening reaction is slow were seen and this phenol system resin contained many impurity ion, problems, such as being lacking in electric erosion resistance, were seen. The charge 114 of resist lumber of this invention can show the adhesion force which was excellent to about [ that there is little hygroscopicity ] and a substrate 112 to it. Moreover, since the photo-oxide generating agent is used for the charge of resist lumber of this invention, photo-curing of it can be carried out in a short time. Furthermore, the resist 118 for etching obtained from the charge 114 of resist lumber of this invention by carrying out photo-curing has high transparency, can recognize the condition of the circuit pattern 111 which should be protected, and moreover, since there are few contents of impurity ion, it is excellent also in corrosion resistance. In addition, the charge 114 of resist lumber of this invention has the description of excelling in resolution or oxygen plasma resistance.

[0065] In addition, when using the charge of electronic-parts lumber of this invention for the charge 114 of etching-resist lumber, it is desirable to add the silane compound containing an oxetane radical, for example, (3-(3-methyl-3-oxetane methoxy) propyl triethoxysilane), per (A) component 100 weight section and within the limits of 0.01 - 10 weight section. Thus, by constituting, it is possible to raise development nature further. Furthermore, in order to raise etching resistance, it is desirable to add an inorganic filler. In addition, it is also possible by adding a diazo compound, for example, a diazo naphthoquinone compound, a diazo mel drum acid, etc. in the charge 114 of etching-resist lumber of this invention per (A) component 100 weight section and within the limits of 0.1 - 30 weight section, or permuting a part of hydroxy group of the (A) component by it by the t-butoxycarbonyl group (t-BOC) to consider as the charge of positive type etching-resist lumber. Therefore, by carrying out the laminating of this charge of positive type etching-resist lumber on a lower layer resist, it can constitute as the so-called Ni layer resist, and higher resolution and process ease can be acquired as compared with a three-layer resist.

[0066] The 11th operation gestalt of [operation gestalt of \*\* 11th] this invention is the embodiment which used the charge of electronic-parts lumber which is the 1st operation gestalt for the charge of liquid crystal closure lumber. It explains referring to [drawing 11](#). [Drawing 11](#) is a sectional view in an example of the glass substrate 121 with which the transparent electrode 120 was formed, and the liquid crystal display (LCD) 126 which carried out photo-curing and which was constituted after [ which has already poured in liquid crystal 124 between the glass substrates 123 of a couple, and carried out the seal of the perimeter at the charge 125 of liquid crystal closure lumber ] the counterelectrode 122 was formed.

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/12/25

excellent to an epoxy resin, a ceramic ingredient, etc. whose hygroscopicity is the component of about [ being few ] and a substrate 80 to it. Moreover, since the photo-oxide generating agent is used, the flattening ingredient 82 of this invention is a short time, and also when it can consider as the flattening ingredient excellent in the mechanical strength and carries out postbake, it can be carried out in a 70-200-degree C temperature requirement. In addition, when using the charge of electronic-parts lumber of this invention for a flattening ingredient, it is desirable to carry out 0.1-50 weight section addition of a macromolecule additive or the filler to the (A) component 100 weight section. Thus, by adding a macromolecule additive and a filler, hardening contraction can be reduced and flattening nature can be improved.

[0060] The 9th operation gestalt of [operation gestalt of \*\* 9th] this invention is the embodiment which used the charge of electronic-parts lumber which is the 1st operation gestalt for the charge of protection lumber of the circuit board (FPC) which consists of a circuit pattern and a circuit base material. It explains referring to [drawing 9](#). [Drawing 9](#) is a sectional view in the circuit board 91 with the circuit board protective coat 90 which carried out photo-curing of it and constituted it after carrying out the laminating of the front face of the circuit board 91 in which the circuit pattern (not shown) was prepared by the charge of protection lumber of this invention. In addition, in this example, electrical connection of one end of the circuit board 91 is carried out to the terminal 94 of the liquid crystal display which consists of counterelectrodes 95 and 97 and liquid crystal 96 \*\*\*\*(ed) in the meantime, and electrical connection of the semiconductor device 93 for liquid crystal display actuation is carried out to another edge. In addition, in this example, the circuit board 91 is bent and electrical connection of the semiconductor device 93 is carried out to the tooth-back side of a liquid crystal display so that magnitude of the screen of a liquid crystal display may not be restrained. Moreover, mounting is in the condition carried in the TAB tape 92 so that easily, and electrical connection of the semiconductor device 93 is carried out to the circuit board 91. Therefore, in the case of this example, the circuit board protective coat 90 will protect also about the connection place of about protection of the circuit board 91, the circuit board 91, and the TAB tape 92, and the connection place of a semiconductor device 93 and the TAB tape 92.

[0061] Here, polyimide system resin and the acrylic resin of a photo-curing mold were conventionally used abundantly at the application of the charge of circuit board protection lumber. Among these, the polyimide system resin of a photo-curing mold absorbs moisture, on the other hand, the acrylic resin of a photo-curing mold received oxygen inhibition, the adhesion force declined, hardening colored, or problems — a hardening reaction may be slow — were seen, and problems, like an elastic modulus is low were seen [ the adhesion force declined, productivity was low, and ], the adhesion force in which the charge of circuit board protection lumber of this invention was excellent to it to an epoxy resin, a ceramic ingredient, etc. which are a component of the circuit board 91 — \*\*\*\* — things are made. Moreover, since the photo-oxide generating agent is used for the charge of circuit board protection lumber of this invention, under atmospheric air, in room temperature conditions, photo-curing of it can be carried out and it does not have the problem of oxygen inhibition. Furthermore, the circuit board protective coat 90 obtained by carrying out photo-curing of the charge of circuit board protection lumber can recognize the condition of the circuit pattern which transparency is high and should be protected, and moreover, the content of impurity ion hurts it few and is excellent in corrosion resistance.

[0062] In addition, when using the charge of electronic-parts lumber of this invention for the charge of circuit board protection lumber, it is desirable to add an inorganic particle, and a rubber component or a reactant diluent. Thus, flexible nature is not spoiled, while reducing the hardening contraction at the time of the charge of circuit board protection lumber carrying out photo-curing by adding a silica particle etc., raising a mechanical strength or raising the endurance and dependability of the circuit board (FPC) 91 with the circuit board protective coat 90. For example, as an inorganic particle, the silica particle whose mean particle diameter is 0.001-0.2 micrometers, and by adding the silanol end poly dimethyl silane of molecular weight 1000-10000 as a rubber component per (A) component 100 weight section and within the limits of 0.1 - 50 weight section, respectively, the water repellence and antifouling property of the

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/12/25

[0067] Here, the liquefied epoxy system resin of a heat-curing mold and the silicone system resin of a heat-curing mold were conventionally used abundantly at the application of the charge of liquid crystal closure lumber. Therefore, since it was necessary to absorb moisture and to heat at an elevated temperature, liquid crystal seal nature fell, degraded liquid crystal, productivity was scarce, or high internal stress occurred in the hardened material further, and problems — it is easy to produce a crack — were seen. To it, the charge 125 of liquid crystal closure lumber of this invention is excellent in the adhesion force over a glass substrate 121,123, and can show the outstanding liquid crystal seal nature. Moreover, under atmospheric air, since photo-curing of the charge 125 of liquid crystal closure lumber of this invention can be carried out by exposing in room temperature conditions, it does not degrade liquid crystal 124 as compared with the case where the closure ingredient of a heat hardening mold is used. Furthermore, even if the charge 125 of liquid crystal closure lumber of this invention is chemically stable and contacts liquid crystal 124 directly, charge of liquid crystal closure lumber 125 self does not deteriorate, or it does not give a degradation operation to liquid crystal 124. [0068] In addition, when using the charge of electronic-parts lumber of this invention for the charge of liquid crystal closure lumber, it is desirable to add the spacer 127 which consists of a glass bead etc. so that closure nature of liquid crystal 124 may be made good, and it may further be easy to fall a coefficient of thermal expansion, and the gap between the glass substrates 121,123 which add a coupling agent or counter may not change.

[0069]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is explained, this invention is not limited to the written content of these examples. Moreover, among an example, especially, the loadings of each component mean the weight section, as long as it is unstated.

[0070] [Example 1]

(Preparation of the charge of electronic-parts lumber) After methyl trimethoxysilane (80.0g, 0.558 mols) and conductivity held the ion exchange water (16.0g, 0.889 mols) of 8x10-5 S-cm-1 in the container with an agitator, methyl trimethoxysilane was hydrolyzed by carrying out heating churning on the temperature of 60 degrees C, and the conditions of 6 hours. Subsequently, while methyl isobutyl ketone (the following, MIBK, and brief sketch) was dropped, distillation clearance of the methanol which carried out the byproduct by hydrolysis was carried out. And the solution (the polysiloxane solution 1 is called hereafter.) containing the polysiloxane which is the (A) component of this invention which adjusted solid content to 22% of the weight eventually was obtained. The value 1500 was acquired when the weight average molecular weight of polystyrene conversion was measured about the obtained polysiloxane solution 1 using GPC. Subsequently, the 0.01 weight section was added [ per / weight was obtained / polysiloxane solution 1 (22 % of the weight solid content) 100 weight section and as a (B) component. ] for the diethyl thioxan ton as a sensitizer, respectively with the alt.methyl formate 3.0 weight section which is a dehydrating agent considering a photo-oxide generating agent (the Sartomer make, CD1012) as the 0.7 weight section and a (C) component, and the charge of electronic-parts lumber was obtained.

[0071] (Assessment of the charge of electronic-parts lumber)

(1) the paint film was formed so that thickness might be set to 3 micrometers on a quartz plate under an ambient condition using bar coater in the charge of photoresist profit \*\*\*\* electronic-parts lumber. To the formed paint film, under atmospheric air, at the temperature of 25 degrees C, ultraviolet rays were irradiated using the conveyor type high-pressure mercury lamp (2kW) by ORC Manufacturing Co., Ltd., and the hardening film was formed so that light exposure might serve as 100 mJ/cm2 (irradiation time 1 second), 200 mJ/cm2 (irradiation time 2 seconds), and 300 mJ/cm2 (irradiation time 3 seconds), respectively. About the obtained hardening film, the surface tack was measured by finger touch and the following criteria estimated the photoresist. A result is shown in a table 1.

O There is no surface tack of the hardening film after :100 mJ/cm2 exposure.

O There is no surface tack of the hardening film after :200 mJ/cm2 exposure.

\*\* There is no surface tack of the hardening film after 300 mJ/cm2 exposure.

x There is a surface tack of the hardening film after 300 mJ/cm2 exposure.

[0072] (2) After carrying out revolution spreading of the charge of transparency electronic-parts

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/12/25

lumber on a quartz plate, using said conveyor type high-pressure mercury lamp, ultraviolet rays were irradiated so that light exposure might serve as 200 mJ/cm<sup>2</sup> </SUP>, and the hardening film with a thickness of 10 micrometers was formed. Subsequently, using the spectrophotometer, the light transmittance (T%) in the wavelength of 550nm was measured, and the following criteria estimated transparency from the obtained light transmittance. A result is shown in a table 1.

O : light transmittance is 95% or more of value.

\*\* : Light transmittance is less than 80 - 95% of value.

x : Light transmittance is less than 80% of value.

[0073] (3) After carrying out revolution spreading of the charge of 5% weight reduction temperature electronic-parts lumber on a silicon wafer, using said conveyor type high-pressure mercury lamp, ultraviolet rays were irradiated so that light exposure might serve as 200 mJ/cm<sup>2</sup>, and the hardening film with a thickness of 5 micrometers was formed. About the obtained hardening film, using TGA, it heated in nitrogen and the temperature (5% weight reduction temperature) when decreasing 5% from an initial mass (100%) was measured. Moreover, weight reduction temperature was similarly measured 5% after ultraviolet curing using TGA about the hardening film obtained by carrying out postbake on 200 degrees C and the conditions for 10 minutes. Each result is shown in a table 1.

[0074] (4) After carrying out revolution spreading of the charge of adhesion force electronic-parts lumber on an alumina substrate and a copper plate, respectively, using said conveyor type high-pressure mercury lamp, ultraviolet rays were irradiated so that light exposure might serve as 200 mJ/cm<sup>2</sup>, and the hardening film with a thickness of 3 micrometers was formed. Subsequently, a PCT trial is carried out on the temperature of 121 degrees C, 100% of humidity RH, pressure 2atm, and the conditions of 24 hours, and they are after that and JIS. The cross cut adhesion test based on 5400 was performed, and the adhesion force over the above-mentioned substrate was evaluated based on the following criteria. The obtained result is shown in a table 1.

O : peeling was not observed at all among the 100 squares.

O : 1-10 peeling was observed among the 100 squares.

\*\* : Peeling of 11-20 piece was observed.

x : Peeling of 20 or more pieces was observed among the 100 squares.

[0075] (5) After carrying out revolution spreading of the charge of impurity ion content electronic-parts lumber on a silicon wafer, using said conveyor type high-pressure mercury lamp, ultraviolet rays were irradiated so that light exposure might serve as 200 mJ/cm<sup>2</sup>, and the hardening film with a thickness of 5 micrometers was formed. The impurity ion content in the obtained hardening film (Na, K, Fe) was measured with the atomic absorption method. The obtained result is shown in a table 1.

[0076] (6) After carrying out revolution spreading of the charge of specific-inductive-capacity electronic-parts lumber on quartz glass, using said conveyor type high-pressure mercury lamp, ultraviolet rays were irradiated so that light exposure might serve as 200 mJ/cm<sup>2</sup>, the hardening film with a thickness of 3 micrometers was formed, and postbake was carried out on 100 more degrees C and the conditions of 1 hour. The specific inductive capacity of this hardening film was measured with the dielectric constant meter on conditions with a frequency of 100kHz. The obtained result is shown in a table 1.

[0077] (7) The charge of preservation stability electronic-parts lumber was measured at the temperature of 40 degrees C, for one month and after keeping it for three months, appearance change (increment in viscosity) was measured visually, the photoresist of the above (1) was measured further, and the following criteria estimated preservation stability. A result is shown in a table 1.

O As for appearance change or change of a photoresist, after three-month progress is not observed.

O As for appearance change or change of a photoresist, after one-month progress is not observed.

x : Appearance change or lowering of a photoresist is observed after one-month progress.

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/12/25

JP.2000-298352.A [DETAILED DESCRIPTION]

19/21 ページ

[0082] [Example 3]

300g (polymerization solvent) of ethyl acetate after nitrogen gas permutes the inside of the autoclave made from the stainless steel equipped with the magnetic stirrer of 1.0l of content volume. (Preparation of the charge of electronic-parts lumber) Ethyl-vinyl-ether 24.0g and hydroxy butyl vinyl ether 25.8g, Azo content poly dimethylsiloxane VPS-1001 (product made from Wako Pure Chem Industry) 1.0g and 0.5g of lauroyl peroxide were held as nonionic reactivity emulsifier NE-30 (Asahi Denka Kogyo K.K. make) 10.0g and a radical generating agent. Subsequently, after introducing hexafluoropropylene (gas) 99.9g in an autoclave, the radical polymerization reaction was performed on the temperature of 70 degrees C, and the conditions of 20 hours, and the fluorine content copolymer was obtained. When the fluorine content was measured about the obtained fluorine content polymer based on the alizarin complexone method, it was 46.1 % of the weight.

[0083] Subsequently, 100g of fluorine content polymers, gamma-isocyanate propyl triethoxysilane 20g, methyl-isobutyl-ketone 500g, and dibutyltin dilaurate 0.01g were held in the reaction container with an agitator. Subsequently, agitating, under nitrogen-gas-atmosphere mind, on the temperature of 20 degrees C, and the conditions of 12 hours, a fluorine content copolymer and gamma-isocyanate propyl triethoxysilane were made to react, and the fluorine content copolymer by which silane denaturation was carried out was obtained.

[0084] On the other hand, after methyl trimethoxysilane (MTMS) 80g and electric electric conductivity held 16g of ion exchange water of 8x10-5 second-cm-1 in the container with an agitator, MTMS was hydrolyzed on the temperature of 60 degrees C, and the conditions of 6 hours. Subsequently, while methyl isobutyl ketone was dropped, distillation clearance of the methanol which carried out the byproduction by hydrolysis was carried out, and the MTMS condensate solution whose solid content concentration is 22 % of the weight eventually was obtained.

[0085] Mixed churning of 30g (22 % of the weight solution of methyl isobutyl ketone) of obtained fluorine content copolymer solutions by which silane denaturation was carried out, 70g (solid content concentration is 22 % of the weight) of MTMS condensate solutions, SAN-AID SI-100 (product made from 3 Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions Industry) 0.66g as a photo-oxide generating agent, and the 3.0g of the alt.methyl formate was carried out at homogeneity, and the charge of electronic-parts lumber was obtained.

[0086] (Assessment of the charge of electronic-parts lumber) A photoresist, transparency, 5% weight reduction temperature, adhesion, an impurity ion content, specific inductive capacity (200 degrees C of postbake conditions, 1 hour), preservation stability, and flexibility as well as examples 1 and 2 were measured, respectively. The obtained result is shown in a table 1. Also when the fluorine content copolymer by which silane denaturation was carried out was included in the charge of electronic-parts lumber so that I may be understood from the obtained result, making the effectiveness which can raise remarkably the preservation stability of the charge of electronic-parts lumber, and raises a photoresist discover was checked by adding a dehydrating agent (component C). Moreover, it was checked that the obtained photo-curing object has the outstanding thermal resistance, transparency, adhesion, specific inductive capacity, etc.

[0087] [The example 1 of a comparison]

(Production of the charge of electronic-parts lumber) The charge of electronic-parts lumber was prepared like the example 1 except not adding a dehydrating agent as compared with an example 1. Namely, polysiloxane solution 1 0.7 weight section added per 100 weight sections and of the photo-oxide generating agent (the Sartomer make, CD1012) was carried out, and the charge of electronic-parts lumber was obtained.

[0088] (Assessment of the charge of electronic-parts lumber) A photoresist, preservation stability, etc. were evaluated about the obtained charge of electronic-parts lumber like the example 1. Each result is shown in a table 1. Since the dehydrating agent was not added in the example 1 of a comparison from the comparison with the result in an example 1, it was checked that the photoresist and preservation stability in the charge of electronic-parts lumber are falling relatively.

[0089] [The example 2 of a comparison]

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/12/25

[0078] Making the effectiveness which can raise remarkably the preservation stability of the charge of electronic-parts lumber, and raises a photoresist discover was checked by adding a dehydrating agent (component C) so that I may be understood from the above result. Moreover, it was checked that the obtained photo-curing object has the outstanding thermal resistance, transparency, adhesion, specific inductive capacity, etc. In addition, if this effectiveness is made to contrast with the result of the example 1 of a comparison mentioned later, it will become still clearer.

[0079] [Example 2]

(Preparation of the charge of electronic-parts lumber) To the separable flask equipped with the capacitor, the nitrogen inlet, and the agitator n-butyl acrylate (115g, 0.808 mols), gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane (50.1g, 0.202 mols, p-isopropenyl phenol (108.3g, 0.808 mols), a methacrylic acid (104.4g, 1.213 mols), Tricyclo [5.2.1.02.6] deca-8-IRU = methacrylate (222.3g, 1.010 mols), 1, 1'-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile) (18g, 0.0737 mols), and ethyl lactate (900g) were put in. After carrying out a nitrogen purge, 6th batch polymerization was carried out at internal temperature =90 degree C, and the copolymer solution 1 was obtained. The polymerization appending rates of the copolymer of a vinyl monomer were weight-average-molecular-weight =22300 and number-average-molecular-weight =7800 99% rate =of solid content39.1%. next, this copolymer (787g, solid content = 300g) compounded to the separable flask equipped with the capacitor, the nitrogen inlet, and the agitator, ethyl lactate (1033g), and TORIME — an ibis — methylsilane (1055g, 7.75 mols) and MECHIRUOKISETANIRU methoxy propyl triethoxysilane (27.5g, 0.859 mols) were put in. Internal temperature = after temperature up and electrical conductivity taught the ion exchange water (232g, 12.9 mols) of 8x10-5 S-cm-1 to the reactor to 60 degrees C, and 6th batch polymerization was carried out at internal temperature =60 degree C. The rate of solid content = the polymerization appending rates of a silane monomer were weight-average-molecular-weight =13100 and number-average-molecular-weight =1120 99% 29.4%. The alcohol which sub\*\*ed by hydrolysis, and ethyl lactate were removed at 60 degrees C using the rotary evaporator equipped with the vacuum pump, and the hybrid object solution of the acrylic polymer polysiloxane of 60 % of the weight of solid content was obtained (the polysiloxane solution 2 is called hereafter). Subsequently, the alt.methyl formate 3 weight section which is a dehydrating agent about a photo-oxide generating agent and triphenyl sulfone trifluoromethane sulfonate considering 1 weight section, and a sensitizer and 9-anthracene methanol as the 0.33 weight section and a (C) component was added, respectively per [ which was obtained ] polysiloxane solution 2 (60-% of the weight solid content) 100 weight section and as a (B) component, and the charge of electronic-parts lumber was obtained.

[0080] (Assessment of the charge of electronic-parts lumber) A photoresist, transparency, 5% weight reduction temperature, adhesion, an impurity ion content, specific inductive capacity (200 degrees C of postbake conditions, 1 hour), and preservation stability were measured like the example 1, respectively. The obtained result is shown in a table 1. Moreover, in the example 2, the flexibility (mandrel test) of the charge of electronic-parts lumber was evaluated. That is, the charge of electronic-parts lumber was applied by the bar coating machine on the PET film with a 10cm[ 10cm by ] x thickness of 120 micrometers, ultraviolet rays were irradiated so that light exposure might serve as 300 mJ/cm<sup>2</sup>, and the hardening film with a thickness of 5 micrometers was formed. Next, the diameter twisted around 1, 5, and the metal rod that is 8 or 10mm, and put for 5 seconds. The front face of the posture film was observed under the microscope (one 50 times the scale factor of this). Consequently, generating of a crack was not observed even if it was the case where a metal rod with a diameter of 1mm was used.

[0081] Also when an acrylic silicon polymer was included in the charge of electronic-parts lumber so that I may be understood from the above result, making the effectiveness which can raise remarkably the preservation stability of the charge of electronic-parts lumber, and raises a photoresist discover was checked by adding a dehydrating agent (component C). Moreover, it was checked that the obtained photo-curing object has the outstanding thermal resistance, transparency, adhesion, specific inductive capacity, etc. In addition, if this effectiveness is made to contrast with the result of the example 1 of a comparison mentioned later, it will become still clearer.

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/12/25

JP.2000-298352.A [DETAILED DESCRIPTION]

20/21 ページ

(Production of the charge of electronic-parts lumber) The charge of electronic-parts lumber was prepared like the example 2 except not adding a dehydrating agent as compared with an example 2. That is, the polysiloxane solution 1 (solid content and solvent) 318 weight section, the acrylic silicon polymer solution 1 (solid content and solvent) 60 weight section, and the photo-oxide generating agent CD1012(Sartomer make) 3 weight section were mixed to homogeneity, and the charge of electronic-parts lumber was obtained.

[0090] (Assessment of the charge of electronic-parts lumber) A photoresist, preservation stability, etc. were evaluated about the obtained charge of electronic-parts lumber like examples 1 and 2. Each result is shown in a table 1. Since the dehydrating agent was not added in the example 1 of a comparison from the comparison with the result in an example 1, it was checked that the photoresist and preservation stability in the charge of electronic-parts lumber are falling relatively.

[0091]

[A table 1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
ポリシロキサン溶液1	100			100	
ポリシロキサン溶液2		100			100
ポリシロキサン溶液3			100		
光阻剤生剤1	0.7			0.7	
光阻剤生剤2		1.0			1.0
硬化剤		0.3			0.3
感光性	○	○	○	○	○
透明性	○	○	○	○	○
5%重量減少温度(℃)	400	320	320	410	320
記憶性					
アルミナ基板	○	○	○	○	○
銅板	○	○	○	○	○
イオン含有量 (ppm)					
N	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001
K	10	10	10	10	10
F	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003
比抵抗率 (100MHz)	3.2	3.2	3.1	3.2	3.2
保存安定性	○	○	○	x	x

\*0は検出限界以下であることを示す。

[0092] After carrying out the spin coat of the charge of electronic-parts lumber prepared in the [example 4] example 3 on 25-micrometer thickness copper-clad polyester base material (50 micrometers), it prebaked the condition for 100 degrees C and 10 minutes, and the resist film for etching of 5 micrometers of thickness was formed. The pattern mask (the minimum width-of-face pattern: 2 micrometers) was carried on this circuit board protective coat, and with the high-pressure mercury-vapor lamp, ultraviolet rays were exposed so that it might become light exposure 500 mJ/cm<sup>2</sup>. Subsequently, the paint film was dried after developing a part for an unexposed part using MIBK (washing clearance). When the pattern configuration of the obtained paint film was observed using the microscope, it checked that the 2-micrometer pattern which is the minimum width of face of a pattern mask was formed with sufficient repeatability. Moreover, when solder processing was performed, especially deformation or breakage were not seen about a circuit board protective coat.

[0093] Subsequently, after carrying out the spin coat of the charge of electronic-parts lumber prepared in the example 2 on copper-clad glass epoxy group material, it prebaked on 100 degrees C and the conditions for 10 minutes, and the thin film of 30 micrometers of thickness was formed. To this thin film, through the film mask for a test with which the hole pattern whose diameters are 25, 50, 75, and 100 micrometers was formed, ultraviolet rays were exposed with the high-pressure mercury-vapor lamp so that it might become light exposure 500 mJ/cm<sup>2</sup>. Subsequently, using the tetramethylammonium hydroxide solution (2.38 % of the weight of

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/12/25

concentration), by carrying out dipping at a room temperature for 1 minute, the development was performed and the base material in which the insulating layer which has the beer hall which results in a copper metal layer was formed was obtained. The obtained beer hall was observed using the scanning electron microscope, and the 25-micrometer beer hall which is the hole pattern of the diameter of min checked having penetrated to a metal layer. Next, the copper layer with a thickness of 3000Å was formed on the insulating layer which has a beer hall by using Anelva SPF-430H (NEC Corp. make), and carrying out spatter processing for 10 minutes by electrical-potential-difference 560V and current 0.4A on condition that ten to 2 Pa after a ten to 4 Pa initial pressure, and argon impregnation. After spatter processing, when the appearance of an insulating layer was observed, generating of a crack was not seen but it checked having good spatter resistance. Furthermore, electrolytic copper plating processing was performed, using a copper-sulfate-sulfuric-acid water solution (copper-sulfate concentration 210 g/L, sulfuric-acid concentration 52 g/L, pH=1.0) as electrolytic copper plating liquid. Current density at the time of electrolytic copper plating processing was made into 3.0 mA/dm, and total thickness formed the copper metal layer which is about 20 micrometers over the whole insulating-layer front face. Then, it heat-treated at 150 degrees C for 1 hour. The Peel reinforcement (JIS C 6418) of a copper metal layer was measured by forming slitting of 1cm spacing in the formed metal copper layer, and making it exfoliate with the Peel circuit tester from an end face. Consequently, the value of Peel reinforcement called 1100 g/cm was acquired, and it checked that good copper adhesion was shown.

[0094]

[Effect of the Invention] According to the charge of electronic-parts lumber of this invention, the outstanding preservation stability and the outstanding photoresist can be shown and the photo-curing object which was moreover excellent in thermal resistance, adhesion, electric insulation, specific inductive capacity, transparency, etc. can be obtained now in a short time. In addition, the charge of electronic-parts lumber of this invention also has about [that it is a photoresist] and a thermosetting property, and it is possible to combine suitably and to also make it harden. Moreover, according to the operation of the charge of electronic-parts lumber of this invention, it sets for the application of the charge of semi-conductor closure lumber, the charge of semi-conductor under-filling lumber, the charge of interlayer insulation film lumber, the charge of semi-conductor protective coat lumber, the charge of liquid crystal closure lumber, the charge of circuit-protection lumber, or a flattening ingredient. The charge of electronic-parts lumber excellent in preservation stability or a photoresist can be used, and the photo-curing object excellent in thermal resistance, adhesion, electric insulation, specific inductive capacity, transparency, etc. can be efficiently used now.

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view of the package substrate (monolayer BGA) in the 1st operation gestalt.

[Drawing 2] It is the sectional view of the TCP semiconductor device in the 2nd operation gestalt.

[Drawing 3] It is drawing showing the example of the restoration approach of the charge of semi-conductor under-filling lumber in the 2nd operation gestalt.

[Drawing 4] It is the sectional view of the FCOB semiconductor device in the 4th operation gestalt.

[Drawing 5] It is the sectional view of the semiconductor device with a semi-conductor protective coat in the 5th operation gestalt.

[Drawing 6] It is the sectional view of the circuit board with a circuit-protection agent in the 6th operation gestalt.

[Drawing 7] It is the sectional view of the circuit board with a circuit-protection agent in the 7th operation gestalt.

[Drawing 8] It is the sectional view of the substrate with the flattening film in the 8th operation gestalt.

[Drawing 9] It is the sectional view of the liquid crystal display in the 9th operation gestalt.

[Drawing 10] It is drawing showing the example of the etching approach in the 10th operation gestalt.

[Drawing 11] It is drawing showing the example of the etching approach in the 11th operation gestalt.

[Drawing 12] It is drawing for explaining the relation between postbake temperature and a development property.

## [Description of Notations]

12 21 Semiconductor device

17 Charge of Semi-conductor Closure Lumber

25 Charge of Semi-conductor Under-filling Lumber

42 Charge of Flip Chip Mounting Lumber

54 Semi-conductor Protective Coat

63 64 Interlayer insulation film

74 Charge of Circuit Base Material Lumber

82 Flattening Ingredient

90 Circuit Board Protective Coat

114 Charge of Resist Lumber

[Translation done.]

**MATERIAL FOR ELECTRONIC PARTS AND METHOD FOR USING SAME****Publication number:** JP2000298352**Publication date:** 2000-10-24**Inventor:** SATO HOZUMI; OKANIWA MOTOKI; UKO TOMOHIRO;  
CHIBA HIDEKI**Applicant:** JSR CORP**Classification:****- international:** *H05K3/28; G02F1/1339; G03F7/004; G03F7/075;  
H01L21/027; H05K3/00; H05K3/06; H05K3/28;  
G02F1/13; G03F7/004; G03F7/075; H01L21/02;  
H05K3/00; H05K3/06; (IPC1-7): G03F7/075;  
G02F1/1339; G03F7/004; H01L21/027; H05K3/00;  
H05K3/06; H05K3/28***- European:****Application number:** JP19990106783 19990414**Priority number(s):** JP19990106783 19990414**Report a data error here****Abstract of JP2000298352**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an optical cure object excellent in heat resistance, adhesion and electric insulating property in a short time and to ensure excellent shelf stability by incorporating a specified hydrolyzable silane compound and/or its hydrolyzate, a photo-acid generating agent and a dehydrating agent. **SOLUTION:** The material for electronic parts contains a hydrolyzable silane compound of the formula  $(R_1)_pSi(X)_{4-p}$  and/or its hydrolyzate, a photo-acid generating agent and a dehydrating agent. In the formula,  $R_1$  is a 1-12C non-hydrolyzable organic group,  $X$  is a hydrolyzable group and  $(p)$  is an integer of 0-3. The material attains an accelerated optical cure reaction, has remarkably enhanced shelf stability, is not blocked by oxygen, can be patternwise exposed and has thermosetting property as well as photosetting property.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-298352

(P2000-298352A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/075	5 1 1	G 0 3 F 7/075	5 1 1 2 H 0 2 5
G 0 2 F 1/1339	5 0 5	G 0 2 F 1/1339	5 0 5 2 H 0 8 9
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 5 E 3 1 4
H 0 1 L 21/027		H 0 5 K 3/00	F 5 E 3 3 9
H 0 5 K 3/00		3/06	H

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-106783

(22) 出願日 平成11年4月14日 (1999. 4. 14)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 佐藤 穂積

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 岡庭 求樹

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

最終頁に続く

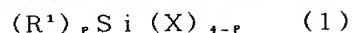
(54) 【発明の名称】 電子部品用材料およびその使用方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた保存安定性や光硬化性を示す電子部品用材料およびその使用方法を提供する。

【解決手段】 下記 (A) ~ (C) 成分を含有することを特徴とする電子部品用材料およびその使用方法。

(A) 一般式 (1) で示される加水分解性シラン化合物およびその加水分解物あるいはいずれか一方の化合物

[一般式 (1) 中、R<sup>1</sup>は炭素数が1~12である非加水分解性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは0~3の整数である。]

(B) 光酸発生剤

(C) 脱水剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)～(C)成分を含有することを特徴とする電子部品用材料。

(A) 一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物およびその加水分解物あるいはいずれか一方の化合物  
 $(R^1)_pSi(X)_{3-p}$  (1)

【一般式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数が1～12である非加水分解性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは0～3の整数である。】

(B) 光酸発生剤

(C) 脱水剤

【請求項2】 粘度を5～10000cps(測定温度25℃)の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1に記載の電子部品用材料。

【請求項3】 光硬化後の5%重量減少温度(窒素雰囲気中測定)を200～500℃の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1または2に記載の電子部品用材料。

【請求項4】 光硬化後の比誘電率(100kHz)を2.0～3.5の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の電子部品用材料。

【請求項5】 光硬化後の体積抵抗率を $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17} \Omega \cdot cm$ の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の電子部品用材料。

【請求項6】 光硬化後の熱膨張係数を $0.1 \times 10^{-5} \sim 100 \times 10^{-5} / ^\circ C$ の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の電子部品用材料。

【請求項7】 光硬化後の光透過率(波長550nm)を80%以上の値とすることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の電子部品用材料。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか一項に記載の電子部品用材料を、半導体封止用材料、半導体アンダーフィル用材料、半導体保護膜用材料、層間絶縁膜用材料、回路基材用材料、平坦化材料、回路基板保護用材料、エッチングレジスト用材料、めっきレジスト用材料、または液晶封止用材料として使用することを特徴とする電子部品用材料の使用法。

【請求項9】 前記電子部品用材料を塗工する工程と、露光工程と、加熱工程とを含むことを特徴とする電子部品用材料の使用法。

【請求項10】 前記電子部品用材料を塗工する工程と、パターン露光工程と、現像工程と、ポストベーク工程とを含むことを特徴とする請求項8または9に記載の電子部品用材料の使用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子部品用材料およびその使用方法に関する。より詳細には、耐熱性、密着性、および電気絶縁性等に優れた光硬化物を短時間で

得ることができる、保存安定性にも優れた電子部品用材料およびその電子部品用材料の使用法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、下地に対する密着性に優れ、しかも耐熱性、電気絶縁性、透明性等に優れた光硬化物が得られることから、アクリル系光硬化性材料やエポキシ系光硬化性材料に代わる光硬化性材料として、ポリシロキサン系組成物を含む光硬化性材料が提案されている。例えば、米国特許5,385,955号には、エポキシ基含有アルコキシシランと、アルキルアルコキシシランの加水分解物と、コロイダルシリカと、光開始剤とからなる光硬化性材料が開示されている。また、特開平6-148895号公報には、水および触媒を加えて加水分解した後、疎水性有機溶媒や乾燥剤を用いて水および触媒を除去して得られるアルカリ可溶性シロキサンポリマーと、光酸発生剤と、溶剤とからなる感光性樹脂組成物が開示されている。さらに、特開平10-246960号公報には、水および触媒を加えて加水分解した後、水、触媒および副生アルコールを留出させながら縮合することにより、水および触媒を除去して得られるアルカリ可溶性シロキサンポリマーと、光酸発生剤と、溶剤とからなる感光性樹脂組成物が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、米国特許5385955号に開示された光硬化性材料は、水分の影響を受けやすいとともに、光硬化速度が遅いという問題が見られた。したがって、硬化不良が生じやすく、光硬化物とした場合の耐熱性や耐候性の特性がばらつきやすいという問題が見られた。一方、かかる光硬化性材料の光硬化速度を速めようすると、保存安定性が低下しやすいという問題が見られた。また、特開平6-148895号公報や特開平10-246960号公報に開示された感光性樹脂組成物についても、水分の影響を受けやすいとともに、光硬化速度が遅かったり、保存安定性に乏しいという問題が見られた。すなわち、疎水性有機溶媒を用いたり、留出させながら縮合するだけでは感光性樹脂組成物から十分に水分を除去することができず、また、感光性樹脂組成物自身には脱水剤が含まれていないために、外部から侵入してくる水分やシロキサンポリマーが経時的に発生する水分の影響を排除することはできなかった。

【0004】そこで、本発明の発明者らは鋭意検討した結果、加水分解性シラン化合物と、光酸発生剤と、脱水剤とを組み合わせることにより、上述した問題を解決できることを見出した。すなわち、電子部品用材料中に脱水剤を添加することにより、電子部品用材料中に含まれる水分、加水分解性シラン化合物の自己縮合により生成する水分、塗工時に外気から侵入してくる水分等を有効に除去することにより、電子部品用材料の光硬化反応を速め、しかも保存安定性を著しく向上させることを見出



した。よって、本発明は、耐熱性、密着性、電気絶縁性等に優れた光硬化物を短時間で得ることができ、しかも保存安定性に優れた電子部品用材料およびその使用方法を提供することを目的とする。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(A)～(C)成分を含有する電子部品用材料に関する。

(A)一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物およびその加水分解物あるいはいずれか一方の化合物

$$(R^1)_p Si(X)_{3-p} \quad (1)$$

〔一般式(1)中、 $R^1$ は炭素数が1～12である非加水分解性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは0～3の整数である。〕

(B)光酸発生剤

(C)脱水剤

このように電子部品用材料を構成することにより、光硬化反応を速くするとともに、保存安定性等を著しく高めることができる。また、かかる電子部品用材料は、酸素阻害もなく、パターン露光することも可能である。なお、かかる電子部品用材料は、光硬化性であるばかりか、熱硬化性の特性も有しており、適宜組み合わせで硬化させることができる。

【0006】また、本発明の電子部品用材料を構成するにあたり、粘度を5～10000cps(測定温度25℃)の範囲内の値とすることが好ましい。このように粘度範囲を規定することにより、充填性に優れた半導体封止用材料や半導体アンダーフィル用材料、あるいは液晶封止用材料等として好適に使用することができる。すなわち、粘度が5cps未満となると、所定箇所から流れ出す場合があり、逆に粘度が10000cpsを超えると、流動性が低下して、気泡を巻き込みやすくなる場合がある。

【0007】また、本発明の電子部品用材料を構成するにあたり、光硬化後の5%重量減少温度(窒素雰囲気中測定)を200～500℃の範囲内の値とすることが好ましい。このように5%重量減少温度を規定することにより、より優れた耐熱性が得られ、回路保護用材料等として、好適に使用することができる。

【0008】また、本発明の電子部品用材料を構成するにあたり、光硬化後の比誘電率(周波数100kHz)を2.0～3.5の範囲内の値とすることが好ましい。このように比誘電率の値を規定することにより、優れた高周波特性が得られ、層間絶縁膜用材料や回路保護用材料等として、好適に使用することができる。

【0009】また、本発明の電子部品用材料を構成するにあたり、光硬化後の体積抵抗率を $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることが好ましい。このように体積抵抗率を規定することにより、より優れた電気絶縁性が得られ、層間絶縁膜用材料や回路保護用材料等として、好適に使用することができる。

【0010】また、本発明の電子部品用材料を構成するにあたり、光硬化後の熱膨張係数を $0.1 \times 10^{-5} \sim 1.00 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ の範囲内の値とすることが好ましい。このように熱膨張係数を規定することにより、優れた熱的安定性が得られるため、半導体封止用材料等として使用した場合に、高い信頼性を得ることができる。

【0011】また、本発明の電子部品用材料を構成するにあたり、光硬化物とした場合の光透過率(波長550nm)を80%以上の値とすることが好ましい。このように光透過率を規定することにより、より優れた透明性が得られ、半導体封止用材料や半導体アンダーフィル用材料、あるいは液晶封止用材料等に使用した場合に、目視にて封止状態等を検査することができる。

【0012】また、本発明の別の態様は、上述した電子部品用材料の使用法であり、半導体封止用材料(ボンディング用材料)、半導体アンダーフィル用材料、半導体保護膜用材料、層間絶縁膜用材料、回路基材用材料、平坦化材料、回路基板保護用材料、エッチングレジスト用材料、めっきレジスト用材料、または液晶封止用材料として使用することを特徴とする。これらの用途に使用することにより、本発明の電子部品用材料における優れた耐熱性や、比誘電率や、体積抵抗率や、熱膨張係数や、透明性等の特性を効率的に発揮することができるためである。

【0013】また、本発明の電子部品用材料を使用するにあたり、電子部品用材料を塗工する工程と、露光工程と、加熱工程とを含んで実施することが好ましい。このように使用することにより、電子部品用材料の光硬化反応ばかりか、熱硬化反応も利用することができる。したがって、露光されない箇所や、光硬化が不十分な箇所があったとしても、加熱することにより、より耐熱性や、耐アルカリ現像液性に優れた硬化物を得ることができる。

【0014】また、本発明の電子部品用材料を使用するにあたり、パターン露光工程と、現像工程と、ポストベーク工程とを含んで上述した電子部品用材料を適用することが好ましい。このように使用すると、パターン化された光硬化物を、精度良く得ることができる。

#### 【0015】

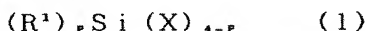
【発明の実施の形態】本発明の電子部品用材料やその典型的な使用方法における実施の形態を、電子部品用材料の構成成分や用途等の観点から、具体的に説明する。

【0016】〔第1の実施形態〕本発明の第1の実施形態は、加水分解性シラン化合物の加水分解物(A成分)、光酸発生剤(B成分)、および脱水剤(C成分)を含有する電子部品用材料である。したがって、まず、紫外線を光酸発生剤に照射することにより酸(酸性活性種)を発生させ、次いで発生した酸を利用して、(A)成分の加水分解物を光硬化させることができる。

【0017】(1)加水分解性シラン化合物における加

## 水分解物

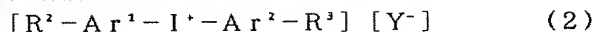
第1の実施形態で使用する加水分解物は、一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物を加水分解した化合物である。



[一般式(1)中、 $R^1$ は炭素数が1~12である非加水分解性の有機基、 $X$ は加水分解性基、および $p$ は0~3の整数である。]

ここで、 $X$ で表される加水分解性基は、通常、無触媒、過剰の水の共存下、室温(25℃)~100℃の温度範囲内で加熱することにより、加水分解されてシラノール基を生成することができる基、もしくはシロキサン縮合物を形成することができる基を指す。このような加水分解性基 $X$ としては、水素原子、炭素数1~12のアルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基およびカルボキシル基等が挙げられる。なお、加水分解性基 $X$ は、電子部品用材料の構成成分を配合する時点で加水分解されている必要は必ずしもなく、光照射する段階で、少なくとも一部の加水分解性基が加水分解されていれば良い。したがって、加水分解性シラン化合物を予め加水分解せずに使用した場合には、事前に水を添加して、加水分解性基を加水分解させて、シラノール基を生成させることにより、電子部品用材料を光硬化させることができる。

【0018】また、一般式(1)における有機基 $R^1$ は非加水分解性である1価の有機基であり、加水分解性基\*



[一般式(2)中、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ1価の有機基であり、同一でも異なってもよく、 $R^2$ および $R^3$ の少なくとも一方は炭素数が4以上のアルキル基を有しており、 $Ar^1$ および $Ar^2$ はそれぞれ芳香族基であり、同一でも異なってもよく、 $Y^-$ は1価の陰イオンであり、周期律表3族、5族のフッ化物陰イオンもしくは、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ から選ばれる陰イオンである。]

【0020】また、光酸発生剤の添加量は特に制限されるものではないが、(A)成分100重量部に対して、通常0.1~15重量部の範囲内の値とするのが好ましい。光酸発生剤の添加量が0.1重量部未満となると、光硬化性が低下し、十分な硬化速度が得られない傾向がある。一方、光酸発生剤の添加量が15重量部を超えると、得られる光硬化物とした場合の耐候性や耐熱性が低下する傾向がある。したがって、光硬化性と得られる光硬化物とした場合の耐候性等とのバランスがより良好な観点から、光酸発生剤の添加量を、(A)成分100重量部に対して1~10重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

## 【0021】(3) 脱水剤

## ①定義

次に、第1の実施形態における脱水剤について説明する。まず、第1の実施形態の電子部品用材料に使用され

\*  $X$ が加水分解される条件において、そのまま安定に存在する性質を有している。このような有機基 $R^1$ としては、例えば、非重合性あるいは重合性であるアルキル基、アリール基、アラルキル基が挙げられる。したがって、式(1)で表される好ましい加水分解性シラン化合物(単に、シラン化合物と称する場合がある。)としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-(3-エチル-3-オキセタンメトキシ)プロピルトリエトキシシラン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

## 【0019】(2) 光酸発生剤

第1の実施形態である電子部品用材料に使用する光酸発生剤(B成分)は、光等のエネルギー線を照射することにより、(A)成分である加水分解性シラン化合物を光硬化(架橋)可能な酸性活性物質を放出することができる化合物と定義される。このような光酸発生剤としては、オニウム塩やスルホン酸誘導体を挙げることができる。また、オニウム塩のうち、より好ましいのは下記一般式(2)で表されるジアリールヨードニウム塩である。

る脱水剤は、化学反応により水以外の物質に変換する化合物、物理吸着または包接により、光硬化性および保存安定性に影響を与えなくする化合物と定義される。このような脱水剤を含有することにより、電子部品用材料の耐候性や耐熱性を損なうことなく、保存安定性や光硬化性という相反する特性を向上させることができる。すなわち、外部から侵入してくる水を、脱水剤が有効に吸収するために電子部品用材料の保存安定性が向上し、一方、光硬化反応である縮合反応においては、生成した水を順次に脱水剤が有効に吸収して、電子部品用材料の光硬化性を向上させることができる。

## 【0022】②脱水剤の種類

次に、第1の実施形態に使用する脱水剤の種類を説明する。かかる脱水剤の種類は特に制限されるものでないが、カルボン酸エステル、アセタール類(ケタール類を含む。)、およびカルボン酸無水物等の有機化合物や、セラミック粉体等無機化合物が挙げられる。このような脱水剤としては、オルト蟻酸メチル、オルト蟻酸エチル、オルト蟻酸プロピル、オルト蟻酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルト酢酸プロピル、オルト酢酸ブチル、オルトプロピオン酸メチルおよびオルトプロピオン酸エチル、酢酸トリメチルシリル、酢酸トリブチルシリル、蟻酸トリメチルシリル、シュウ酸トリメチルシリル、ジメチルアセタール、ジエチルアセター

ル、ケテンシリルアセタール類、無水酢酸、無水コハク酸等の一種単独または二種以上の組み合わせを挙げることができる。

#### 【0023】③脱水剤の性状

また、脱水剤の性状は特に制限されるものではないが、例えば、常温、常圧条件において、固体もしくは液体である化合物が好ましい。したがって、脱水剤が有機化合物から選ばれる場合、その沸点（常圧条件下）を、40～200℃の範囲内の値とすることが好ましい。すなわち、沸点がこのような範囲内の値であれば、室温（25℃）～200℃の乾燥条件で効率的に揮発させることができ、光硬化後に容易に除去することが可能である。一方、脱水剤が無機化合物から選ばれる場合、光硬化性樹脂組成物の塗布性、透明性を損なわないように、均一に分散可能なものが好ましい。

#### 【0024】④脱水剤の添加量

脱水剤の添加量は特に制限されるものではないが、（A）成分100重量部に対して、通常、0.1～100重量部の範囲内の値とするのが好ましい。脱水剤の添加量が0.1重量部未満となると、添加効果の発現に乏しい傾向があり、また、保存安定性や光硬化性の向上効果が低い傾向がある。一方、脱水剤の添加量が100重量部を越えると、保存安定性や光硬化性の向上効果が飽和する傾向がある。したがって、より好ましくは、脱水剤の添加量を（A）成分100重量部に対して、0.5～50重量部の範囲内の値であり、さらに好ましくは、1～10重量部の範囲内の値である。

#### 【0025】（4）添加剤

第1の実施形態である電子部品用材料には、高分子添加剤、反応性希釈剤、ラジカル性光重合開始剤、光増感

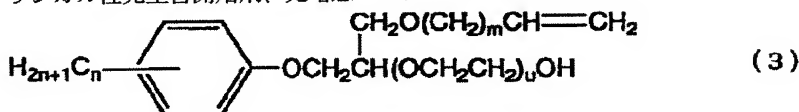
剤、有機溶剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、無機充填剤、顔料、染料等を含有させることができる。

【0026】例えば、反応性希釈剤として、カチオン重合性モノマーやエチレン性不飽和モノマーを（A）成分100重量部に対して、0.1～50重量部の範囲内で添加することにより、光硬化性を調節したり、あるいは得られる光硬化物の膜厚を調節したり、硬化収縮を低減したりすることができる。より具体的には、分子量1000～10000のシラノール末端ポリジメチルシリコン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリジロキシプロピルトリメトキシシラン等を添加することにより、光硬化物の膜厚を5～20μmと厚く形成したり、硬化収縮を低減したりすることができる。

【0027】また、（A）成分100重量部あたり、1～400重量部の範囲内で高分子添加剤を用いることが好ましい。高分子添加剤にはとくに制限はないが、ビニル系重合体が汎用的に用いられる。また、ポリイミド等耐熱性に優れた高分子添加剤を用いることもできる。さらに、フッ素含有重合体を添加することが好ましい。このようにフッ素含有重合体を添加することにより、光硬化物の誘電率を低下させることができる。フッ素含有オレフィン化合物を重合させたフッ素含有重合体、例えば、下記一般式（3）で表されるノニオン性反応性乳化剤であることが好ましい。

#### 【0028】

#### 【化1】



【0029】〔一般式（3）中、nは1～20の整数であり、mは1～10の整数であり、uは1～50の整数である。〕高分子添加剤は、（A）成分との相溶性を良好にするために、アルコキシシリル基、イソシアネート基、メルカプト基、エポキシ基、オキセタン基またはアクリロイル基を導入した化合物が好ましい。

【0030】さらに、良好な相溶性を得るために、ビニル単量体を、ラジカル発生剤としてアゾ基含有ポリシロキサンを用いて重合して得られた高分子添加剤が好ましい。また、アルカリ現像性を良好にするには、カルボキシ基、フェノール基、等を導入することが好ましい。このように高分子添加剤を用いることにより、内部応力を低下させることができるため、膜厚10μm以上の硬化塗膜とした場合にも、クラックの発生を有効に防止することができる。また、このように高分子添加剤を用いることにより、優れたアルカリ現像性を有する光硬化物

を得ることができる。

#### 【0031】（5）電子部品用材料

#### ①性状

第1の実施形態である電子部品用材料の粘度を、5～10000cps（25℃）の範囲内の値とするのが好ましい。粘度がこれらの範囲を超えると、均一な塗膜を形成することが困難となる傾向がある。なお、かかる電子部品用材料の粘度は、粘度調整剤（反応性希釈剤）や有機溶媒の配合量によって、適宜調整することができる。

#### 【0032】②コーティング方法

第1の実施形態である電子部品用材料を使用する場合、まず、適用部材（半導体素子、基板、回路パターン）にコーティングしたり、ポッティングする方法が一般に採られる。ここで、電子部品用材料のコーティング方法やポッティング方法は特に制限されるものではないが、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロ

ールコート法、スピンコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリン法、メタルマスク法、スリットダイコート法、またはインクジェット法等の方法を用いることができる。

#### 【0033】③光照射

第1の実施形態である電子部品用材料に光を照射する手段としては、特に制限されるものではなく、用途に応じて種々の手段を採用することができる。例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハイドランプ、エキシマーランプ等の光源を用いて、波長200～500 nmの紫外線または可視光を、露光量が100～2000 mJ/cm<sup>2</sup>となるように光照射することができる。また、レーザ光、あるいはレンズ、ミラー等を用いて得られた収束光等を走査させながら電子部品用材料に照射することもできる。さらに、所定パターンの光透過部を有するマスクを用い、このパターンマスクを介して非収束光を組成物に照射したり、あるいは、多数の光ファイバーを束ねてなる導光部材を用いてパターン露光することも好ましい。このようにパターン露光すると、半導体封止用樹脂等に用いた場合に、不要部分に付着した半導体封止用樹脂は露光せず除去することができる。

#### 【0034】④ポストベーク

また、電子部品用材料を露光して光硬化物を作成後、70～200℃の範囲内の温度で、1分～120分間、さらに加熱（ポストベーク）することが好ましい。このようにポストベークすることにより、光硬化反応による硬化に加えて、熱硬化反応による硬化を促進させることができる。より具体的には、オープンやホットプレート、あるいは赤外線加熱装置を用いて、電子部品用材料における（A）成分中の光硬化しなかった残基（水酸基およびアルコキシ基）を熱硬化させて、より耐熱性や現像特性に優れた光硬化物とすることができる。なお、従来の感光性ポリイミド系樹脂等においては、250℃以上の高い温度でのポストベークが一般に必要であったために、実装する半導体素子や接続箇所を損傷する場合が見られた。しかしながら、本発明の電子部品用材料は、低温でのポストベークが可能であるため、このような問題がない。

【0035】ここで、図12を用いて、ポストベーク条件についてより詳細に説明する。図12は、横軸にポストベーク温度（ポストベーク時間は60分で一定）を採って示してあり、縦軸に現像特性についての下記評価点1～4を採って示してある。また、電子部品用材料は、後述する実施例1の組成物であり、パーコータを用いて、石英板上に乾燥後厚さが5 μmとなるように形成してあり、それにライン&スペース25 μm/25 μmのストライプ状のフォトマスクを介して、200 mJ/cm<sup>2</sup>となるように露光し、その後、水酸化ナトリウム水溶液（濃度1重量%）を用いて現像してある。図12の結果から明かなように、ポストベーク温度が高い程、評

価点が高い傾向が見られたが、ポストベーク温度が100℃以上となると、飽和する傾向が見られた。

評価点4：光硬化物がフォトマスクパターンを完全に再現している。

評価点3：光硬化物がフォトマスクパターンをほぼ完全に再現している。

評価点2：硬化膜の表面タックが少々あり、MIBKによりわずかに膨潤する。

評価点1：硬化膜の表面タックがあり、MIBKにより溶解する。

#### 【0036】⑤光硬化物の特性

電子部品用材料から得られる光硬化物の5%重量減少温度（窒素雰囲気中測定）を200～500℃の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、5%重量減少温度が200℃未満となると、回路基板を形成する際に、耐熱性が問題となる場合があり、回路保護用材料等に使用できない場合があるためである。一方、500℃を超えると、電子部品用材料に使用可能な材料の種類が過度に制限される場合があるためである。したがって、回路基板形成に必要な耐熱温度や使用材料の制限とのバランスがより良好な点から、光硬化物の5%重量減少温度（窒素雰囲気中測定）を250～450℃の範囲内の値とすることがより好ましく、300～425℃の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0037】また、電子部品用材料から得られる光硬化物の比誘電率（周波数100 kHz）を2.0～3.5の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる比誘電率が2.0未満となると、電子部品用材料に使用可能な材料の種類が過度に制限される場合があるためであり、一方、3.5を超えると、高周波損失が大きくなったり、インピーダンスマッチングが困難となり、層間絶縁膜用材料や半導体封止用材料に使用できない場合があるためである。したがって、高周波損失等と、使用材料の制限とのバランスがより良好な点から、光硬化物の比誘電率（周波数100 kHz）を2.0～3.3の範囲内の値とすることがより好ましく、2.0～3.0の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0038】また、電子部品用材料から得られる光硬化物の体積抵抗率を $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる体積抵抗率が $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満となると、電気絶縁性が低下し、層間絶縁膜用材料や半導体封止用材料、あるいは半導体アンダーフィル用材料等の用途への使用が制限される場合があるためであり、体積抵抗率が $1 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、電子部品用材料に使用可能な材料の種類が過度に制限される場合があるためである。したがって、電気絶縁性と、使用材料の制限とのバランスがより良好な点から、光硬化物の体積抵抗率を $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内

10

20

30

40

50



の値とすることがさらに好ましい。

【0039】また、電子部品用材料から得られる光硬化物の熱膨張係数を $0.1 \times 10^{-5} \sim 100 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる熱膨張係数が $0.1 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 未満となると、電子部品用材料に使用可能な材料の種類が過度に制限される場合があるためであり、熱膨張係数が $100 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ を超えると、熱応力が発生しやすくなり、層間絶縁膜用材料や半導体封止用材料、あるいは半導体アンダーフィル用材料等の用途への使用が制限される場合があるためである。したがって、熱的安定性や接続信頼性と、使用材料の制限とのバランスがより良好な点から、光硬化物の熱膨張係数を $0.5 \times 10^{-5} \sim 50 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 30 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0040】また、電子部品用材料から得られる光硬化物の光透過率（波長 $550\text{nm}$ ）を $80\%$ 以上の値とすることが好ましい。この理由は、かかる光透過率が $80\%$ 未満となると、透明性が低下して、半導体封止用材料や半導体アンダーフィル用材料、あるいは液晶封止用材料等の用途への使用が制限される場合があるためである。したがって、より透明性が向上することから、光硬化物の光透過率（波長 $550\text{nm}$ ）を $90\%$ 以上の値とすることがより好ましく、 $95\%$ 以上の値とすることがさらに好ましい。

【0041】〔第2の実施形態〕本発明の第2の実施形態は、第1の実施形態である電子部品用材料を半導体封止用材料（ポッティング用材料と称する場合もある。）に使用した実施態様である。図1を参照しながら説明する。図1は、半導体封止されたパッケージ基板（単層BGA）11における断面図である。すなわち、半導体素子12の電極13を、基板14上の電極15に、ボンディングワイヤ16を介して電気接続した後、少なくともボンディングワイヤ16を埋設するように、粘度調整した本発明の電子部品用材料を周囲からポッティングしてある。次いで、このような封止した電子部品用材料を露光して光硬化させるか、さらには熱硬化を併用して硬化させ、半導体封止用材料17として構成してある。なお、このパッケージ基板11においては、基板14における半導体素子12が実装された面と反対側の面に、さらにマザーボード等に対して実装可能のようにハンダボール18が取り付けられているという特徴がある。

【0042】ここで、半導体封止用材料の用途には、従来、熱硬化型の液状エポキシ系樹脂や熱硬化型のシリコン系樹脂が多用されていた。そのため、いずれも高温で加熱する必要があり、生産性が乏しかったり、高い内部応力が発生して、クラックが生じやすいなどの問題が見られた。また、いずれの樹脂を用いた場合にも、不要箇所に半導体封止用材料が付着等した場合に、熱硬化さ

せた後に除去することは事実上、困難であった。それに対して、本発明の電子部品用材料から得られた半導体封止用材料17は、弾性率が高い上に、熱膨張率が半導体素子12のそれと近似しているため、半導体素子12および基板14を機械的に保護するとともに、その間の熱膨張率差に起因した熱応力の発生を容易に防止することができる。また、パッケージ基板11における半導体封止用材料17は、吸水率が低い上に、防汚性に優れているため、周囲からの水分や汚染物等の侵入を容易に防止することができる。また、かかる半導体封止用材料17は、光透明性に優れているため、ボンディングワイヤ16の接合状態や、封止状態を容易に検査することができる。さらに、光硬化前に、所望箇所以外に電子部品用材料が付着した場合には、かかる箇所を露光しないようにして、後に有機溶剤を用いて現像除去することができる。よって、本発明の電子部品用材料を半導体封止用材料17として使用した場合、使い勝手が良く、しかもパッケージ基板11において、優れた接続信頼性を得ることができる。

【0043】なお、本発明の電子部品用材料を半導体封止用材料17に使用する場合、内部応力を減少させるために、ゴム成分や充填剤を添加することが好ましい。例えば、平均粒子径が $0.001 \sim 0.2\mu\text{m}$ の範囲内のシリカ粒子やゴム成分、あるいは反応性希釈剤、

（A）成分100重量部に対して、 $0.1 \sim 50$ 重量部の範囲内で添加することにより、光硬化物として得られる半導体封止用材料17の硬化収縮を著しく低減することができる。また、半導体封止用材料17の機械的強度も高まるため、半導体素子の耐久性や信頼性をさらに向上させることができる。その他、弾性率の異なる2種類以上の電子部品用材料を使用することも好ましい。例えば、ボンディングワイヤ16の周囲には、反応性希釈剤やゴム成分等を添加した比較的弾性率が小さい半導体封止用材料を使用し、さらにその周囲には、比較的弾性率が高い半導体封止用材料を使用して、多層構造とすることが好ましい。このように構成すると、ボンディングワイヤ16およびその接続箇所に対して、過度の応力を与えることがなくなるとともに、外部からの機械的保護性が向上し、より優れた信頼性を得ることができる。

【0044】〔第3の実施形態〕本発明の第3の実施形態は、第1の実施形態である電子部品用材料を半導体アンダーフィル用材料に使用した実施態様である。図2および図3を参照しながら説明する。図2は、TCP半導体装置20における断面図である。すなわち、半導体素子21と、基板22とを、バンブ23を介してフリップチップ法により電気接続した後、半導体素子21と、基板22との間に、本発明の電子部品用材料を充填し、それを光硬化、あるいは熱硬化を併用して硬化させ、半導体アンダーフィル用材料25とした構成である。また、図3は、本発明の電子部品用材料の感光性を利用した半

導体アンダーフィル用材料 25 の充填方法例を示す図である。

【0045】ここで、半導体アンダーフィル用材料の用途には、従来、熱硬化型の低粘度液状エポキシ系樹脂が多用されていた。そのため、高温で加熱する必要があり、生産性が乏しかったり、あるいは、高い内部応力が発生し、クラックが生じやすいなどの問題が見られた。それに対して、本発明の半導体アンダーフィル用材料 25 は、例えば、流れ調整剤を添加して、粘度を 100～5000 cps (測定温度 25℃) の範囲内の値に調整してあり、半導体素子 21 と、基板 22 との間の隙間 (通常 30～100 μm) に、ディスペンサーを用いて隙間無く充填させることができる。また、半導体アンダーフィル用材料 25 を硬化させた場合、弾性率が高い上に、熱膨張率が半導体素子 21 と近似しているため、半導体素子 21 および基板 22 との間の熱膨張率差に起因した熱応力の発生を容易に防止することができる。さらに、かかる半導体アンダーフィル用材料 25 の硬化物は、吸水率が低い上に、不純物イオン含量が少ないため、耐電食性に優れている。よって、本発明の電子部品用材料を半導体アンダーフィル用材料 25 として使用した場合、TCP 半導体装置 20 において、優れた接続信頼性を得ることができる。

【0046】また、本発明の電子部品用材料を、半導体アンダーフィル用材料 25 として使用した場合、その感光性を利用して、半導体素子 21 および基板 22 との間により迅速かつ正確に充填することができる。図 3 を参照しながら充填方法を説明すると、図 3 (a) に示すように、基板 22 上に、未硬化の半導体アンダーフィル用材料 26 を全面的に積層した後、図 3 (b) に示すように、フォトマスク 27 を介して、アンダーフィル該当部分のみに紫外線 24 を短時間露光し、半硬化状態の半導体アンダーフィル用材料 25 とする。次いで、図 3

(c) に示すように、未露光部 26 をアルカリ現像除去して、半導体アンダーフィル用材料 25 該当部分に、空隙部 29 を形成する。なお、かかる半導体アンダーフィル用材料 25 は、ライン/スペース=25/25 μm の現像が可能であり、解像度にも優れているという特徴がある。次いで、図 3 (d) に示すように、半導体素子 21 のパンプ 23 が、基板 22 上の電極 28 と接合するように位置合わせした後、矢印方向に加熱、加圧することにより、半導体素子 21 を実装するとともに、半導体アンダーフィル用材料 25 を溶解させて、半導体素子 21 と、基板 22 との間の隙間に、隙間無く充填させることができる。この方法であれば、アンダーフィル用材料 25 は、あらかじめ半硬化しているため、半導体素子 21 を実装した後に発生する硬化歪みを、熱硬化型アンダーフィルに比較して低減することができる。その後、図示しないが、半導体アンダーフィル用材料 25 を完全に光硬化させるためにさらに露光したり、あるいは、熱硬化

させるために加熱することが好ましい。

【0047】なお、本発明の半導体アンダーフィル用材料 25 の熱硬化についてより詳細に説明すると、半導体アンダーフィル用材料 25 の露光が不十分な場合や、未露光部分があったとしても、例えば、70～200℃程度の温度で、1～180分の時間加熱することにより、

(A) 成分を自己架橋させることができる。その場合、さらに、半導体アンダーフィル用材料 25 中に、加熱硬化触媒、例えば、ジブチルスズラウリル酸や、オキセタン基を含む加熱硬化成分、例えば、3-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)プロピルトリエトキシシランを、(A) 成分 100 重量部あたり、0.01～10 重量部の範囲内で添加しておくことが好ましい。このように構成することにより、さらに低温、短時間で、熱硬化を促進させることが可能である。また、硬化時の歪みや、基板 22 と半導体素子 21 の熱膨張係数の差により発生する応力を緩和するため、半導体封止用材料同様、耐熱性を損なわない範囲内でゴム成分や、充填材を用いることが望ましい。これらを (A) 成分に対して 30～60 重量部用いることで、歪みを緩和することができ、耐久性、信頼性が向上する。

【0048】[第 4 の実施形態] 本発明の第 4 の実施形態は、第 1 の実施形態である電子部品用材料をフリップチップ実装用材料に使用した実施形態である。図 4 を参照しながら説明する。図 4 (a)～(c) は、フリップチップ実装用材料 42 を用いて半導体素子 46 をフリップチップ実装する工程を説明するための図である。まず、図 4 (a) に示すように、半導体素子 46 を実装する基板 43 の該当箇所に、フリップチップ実装用材料 42 をスピンコーター等を用いて積層する。なお、フリップチップ実装用材料 42 を予めフィルム状に形成しておき、それを基板 43 の実装箇所に載置することも好ましい。次いで、図 4 (b) に示すように、半導体素子 46 におけるパンプ 45 と、基板 43 における導体 44 とを位置合わせした後、接合装置 (図示せず。) を用い、フリップチップ実装用材料 42 を介して、半導体素子 46 側から矢印 48 に示す方向に、例えば、温度 120～300℃、圧力 5～100 kgf/cm<sup>2</sup>、2～60 秒の条件で加熱、加圧する。このように処理することにより、パンプ 45 と、導体 44 とを電気接続することができ、それを図 4 (c) に矢印で示すように露光することにより光硬化して、さらに強固に固定することができる。よって、最終的に、図 4 (c) に示すように、接続信頼性の高い FCOB 半導体装置 49 を構成することができる。

【0049】ここで、フリップチップ実装用材料の用途には、従来熱硬化型の低粘度液状エポキシ系樹脂が多用されていた。そのため、高温で加熱する必要があり、生産性が乏しかったり、あるいは、高い内部応力が発生し、クラックが生じやすいなどの問題が見られた。それ

に対し、本発明のフリップチップ実装用材料42は、電気絶縁性が高いものの、加熱、加圧することにより容易に流動するため、半導体素子46におけるパンプ45と、基板43における導体44との間に残留することがなく、優れた電気接続抵抗を得ることができる。また、本発明のフリップチップ実装用材料42は、上述した加熱、加圧条件では、完全に硬化していないため、仮に半導体素子46におけるパンプ45と、基板43における導体44との間の位置合わせに失敗したとしても、容易にリペアすることができる。さらに、本発明のフリップ

チップ実装用材料42は、透明性に優れているため、半導体素子46（パンプ45）と、基板43（導体44）との間の位置合わせを正確にすることができる。また、本発明のフリップチップ実装用材料42は、半導体素子46および基板43の間隙の側面方向から光照射することにより、十分に光硬化させることができる。したがって、フリップチップ実装用材料42の光硬化物は、弾性率が高い上に、熱膨張率が低く、しかも吸水率が低い上に不純物イオン含量が少ないことから、FCOB半導体装置49において長期接続信頼性を得ることができる。

【0050】なお、本発明の電子部品用材料をフリップチップ実装用材料42に使用する場合、ニッケル等の金属粒子あるいは金属めっき粒子40を、0.1～10vol%の範囲内で添加することも好ましい。このように構成することにより、ペースト状となり作業性が向上し、異方導電性が得られ、隣接導体（各パンプ45、各導体44）間においてショートを発生させることなく、パンプ45と導体44との間で、より低い接続抵抗値を得ることができる。

【0051】〔第5の実施形態〕本発明の第5の実施形態は、第1の実施形態である電子部品用材料を半導体保護用材料（パッシベーション膜を含む）に使用した実施態様である。図5を参照しながら説明する。図5（a）は、回路パターンが設けられた半導体ウエファ52の表面に、本発明の半導体保護用材料を積層し、その後、光硬化して構成した半導体保護膜54付き半導体素子56の平面図である。なお、半導体ウエファ52は半導体保護膜54とともに、ダイシングライン53により、各半導体素子56に区分されている。また、図5（b）は、図5（a）の部分拡大図であり、各半導体素子56にお

め、大気下、室温条件において、迅速に光硬化させることができる。さらに、本発明の半導体保護用材料から得られた半導体保護膜54は、透明性が高く、しかも不純物イオンの含有量が少なく、耐腐食性に優れている。その他、本発明の半導体保護用材料は、パターン露光した際の解像度に優れており、図5（b）に示すように、半導体素子56の電極58を精度良く露出させることができる。したがって、かかる半導体素子56を実装する際の部止まりを向上させることができる。

10 【0053】なお、本発明の電子部品用材料を半導体保護用材料に使用する場合、平均粒子径が0.001～0.2μmの範囲内のシリカ粒子や反応性希釈剤を添加することが好ましい。このようにシリカ粒子等を添加することにより、光硬化物として得られる半導体保護膜54の硬化収縮を低減させたり、電気絶縁性を高めたり、あるいは、半導体保護膜54付き半導体素子56の耐久性や信頼性をさらに向上させることができる。

【0054】〔第6の実施形態〕本発明の第6の実施形態は、第1の実施形態である電子部品用材料を層間絶縁膜用材料に使用した実施態様である。図6を参照しながら説明する。図6は、層間絶縁膜用材料を使用したビルドアップ多層基板69の製造工程を示す図であり、図6（a）～図6（d）に示す4つの工程から構成されている。まず、図6（a）は、回路基板60の表面に内層回路パターン61および62を形成するとともに、表面粗

40 （b）は、回路基板60の両面に、一例として、厚さ10μmの内層回路パターン61、62を埋設するように第1の実施形態である電子部品用材料（層間絶縁膜）63、64を両面にそれぞれ塗布した状態を示す図である。次の図6（c）は、ポジフィルム65を介して露光することにより、電子部品用材料63、64を光硬化させて、層間絶縁膜とした状態を示す図である。より具体的には、スルーホール66該当箇所以外の電子部品用材料63、64に対して紫外線を照射することにより光硬化させ、未露光部の電子部品用材料63、64を現像してスルーホール66を形成するものである。次の図6（d）は、回路基板60の両面に形成された層間絶縁膜の内層回路パターン61、62および回路基板60を貫通してスルーホール67を作成した状態を示す図である。このスルーホール67は、ドリル等を用いて、容易に作成することができる。なお、図6（d）は、スルーホール66、67の内面を樹脂表面粗化処理した後、め

50 っき処理して、外層回路パターン68を形成した状態を示している。

【0055】ここで、層間絶縁膜の用途には、従来、熱硬化型や光硬化型のエポキシ系樹脂が多用されていた。しかしながら、このうち熱硬化型のエポキシ系樹脂は硬

化反応が遅く、一方、光硬化型のエポキシ系樹脂は硬化反応がばらついたり、耐熱性が不十分であったり、あるいは吸湿して回路パターンとの密着力が低下するなどの問題が見られた。それに対し、本発明の電子部品用材料からなる層間絶縁膜63、64は、光硬化反応を利用して、迅速に形成することができる。また、かかる層間絶縁膜63、64は、耐熱性、電気絶縁性、吸湿性に優れており、熱変形等が少ないことから、優れた抵抗安定性を得ることができる。さらに、かかる層間絶縁膜63、64は、無電解めっき液耐性やスパッタ耐性、あるいは回路パターン68との密着力に優れていることから、無電解めっきや電解めっきを容易に施すことができるという特徴がある。その他、第6の実施形態で説明した層間絶縁膜63、64は、例えば、回路厚さが2 $\mu\text{m}$ 以下の薄膜多層回路基板用の層間絶縁膜としても好適に使用することができる。なお、本発明の電子部品用材料を層間絶縁膜用材料に使用する場合、平均粒子径が0.001 $\mu\text{m}$ ~20 $\mu\text{m}$ の粒子状ゴム成分やフィラーを添加することが好ましい。このように粒子状ゴム成分等を添加することにより、表面粗化処理を施した際、良好な粗化面を得ることができ、めっき処理によって形成される導体配線の絶縁層に対する強固な密着性を得ることができる。

【0056】[第7の実施形態] 本発明の第7の実施形態は、第1の実施形態である電子部品用材料を回路基材用材料(穴開きTABテープ用材料)に使用した実施態様である。図7を参照しながら説明する。図7(d)は、回路基材用71と回路パターン72とから構成された穴開きTABテープ70の製造工程を示す図であり、図7(a)~図7(d)の4つの工程から構成されている。まず、図7(a)は、一例として、銅からなる回路パターン用薄膜73の上に、第1の実施形態である電子部品用材料を回路基材用材料74として積層した状態を表す図である。スピコート法や、ロールコート法により、均一な厚さを有する回路基材用材料74とすることができる。また、回路パターン用薄膜73と、回路基材用材料74との密着性を向上させるために、ウレタン系樹脂やシランカップリング剤からなるプライマー層(図示せず。)を設けることも好ましい。次の図7(b)は、穴開きTABテープ用の回路基材71に即した形状に、回路基材用材料74をパターン露光した状態を示す図である。具体的には、TABテープ用の回路基材71における穴開き部分(ウインドウ部分77)に相当する箇所74が未露光となるようにフォトマスク75を介して、その他の部分71を露光するものである。次の図7(c)は、回路基材用材料74の未露光部分をアルカリ現像する工程を示す図である。すなわち、TABテープ70の回路基材71における穴開き部分77を形成し、TABテープ70に半導体素子(図示せず。)を搭載した場合にも、TABテープ70における回路基材71に

起因した応力を緩和して、優れた抵抗信頼性が得られるようにしたものである。なお、本発明の回路基材用材料74は、一例として、カルボキシル基を有する加水分解性シラン化合物を使用しているため、優れたアルカリ液現像性を示すことができる。その次の図7(d)は、回路パターン用薄膜73をパターン化し、回路パターン72を有する穴開きTABテープ70を構成した状態を示す図である。なお、図7には、パーフォレーション用の窟窿工程を示していないが、言うまでもなく、かかる工程を任意に設けることができる。また、回路パターン72に、めっきしたり、パンプを形成する工程を別途設けることもできる。

【0057】ここで、穴開きTABテープ用材料の用途には、従来、熱硬化型や光硬化型のポリイミド系樹脂が多用されていた。しかしながら、このうち熱硬化型のポリイミド系樹脂は硬化反応が遅く、一方、熱硬化型のポリイミド系樹脂は硬化反応がばらついたり、耐熱性が不十分であったり、あるいは吸湿して回路パターンとの密着力が低下するなどの問題が見られた。それに対し、本発明の回路基材用材料74は、光硬化反応を利用して、迅速に光硬化することができるとともに、現像性に優れているためTABテープ用の回路基材における穴開き部分を精度良く形成することができる。また、かかる回路基材用材料は、耐熱性や電気絶縁性に優れており、熱変形等が少ないことから、優れた抵抗安定性を得ることができる。さらに、かかる回路基材用材料は、吸湿性や内部応力発生が少なく、より優れた抵抗安定性を得ることができる。

【0058】[第8の実施形態] 本発明の第8の実施形態は、第1の実施形態である電子部品用材料を平坦化材料に使用した実施態様である。図8を参照しながら説明する。図8(a)~(d)は、導体パターン81が設けられた基板80の表面に対し、本発明の平坦化材料82を使用して、平坦化膜84とする工程例を示す図である。まず、図8(a)に示す導体パターン81が設けられた基板80を用意した後、図8(b)に示すように、平坦化材料82を積層する。この状態で、平坦化材料82を矢印83に示す方向より全面露光して、光硬化させる。次いで、図8(c)に示すように、研磨機(図示せず。)を用いて研磨し、表面が平滑な平坦化膜84とする。したがって、図8(d)に示すように、平坦化膜84上に層間絶縁膜85を積層した場合でも、層間絶縁膜85は平滑であり、よって、層間絶縁膜85の上にさらに回路パターンを正確かつ容易に形成することができる。

【0059】ここで、平坦化材料の用途には、従来、光硬化型のポリイミド系樹脂やフッ素系樹脂等が使用されていた。しかしながらポリイミド系樹脂は、吸湿して密着力が低下したり、あるいは300℃以上の高温でボストベークをする必要があるなどの問題が見られた。ま



た、フッ素系樹脂は、下地に対する密着力が低かったり、機械的強度が乏しいなどの問題が見られた。それに対し、本発明の平坦化材料 82 は、吸湿性が少ないばかりか、基板 80 の構成材料であるエポキシ樹脂やセラミック材料等に対して優れた密着力を示すことができる。また、本発明の平坦化材料 82 は、光酸発生剤を用いているため、短時間で、機械的強度に優れた平坦化材料とすることができ、ポストバークする場合にも、70～200℃の温度範囲で実施することができる。なお、本発明の電子部品用材料を平坦化材料に使用する場合、高分

子添加剤や充填材を(A)成分100重量部に対して、0.1～50重量部添加することが好ましい。このように高分子添加剤や充填材を添加することにより、硬化収縮を低減することができ、平坦化性を向上することができる。

【0060】〔第9の実施形態〕本発明の第9の実施形態は、第1の実施形態である電子部品用材料を、回路パターンと回路基材とからなる回路基板(FPC)の保護用材料に使用した実施態様である。図9を参照しながら説明する。図9は、回路パターン(図示せず。)が設けられた回路基板91の表面を、本発明の保護用材料により積層した後、光硬化して構成した回路基板保護膜90付き回路基板91における断面図である。なお、この例では、回路基板91の片端は、対向電極95、97と、その間に挟持された液晶96とからなる液晶表示装置の端子94と電気接続されており、もう一方の端部には、液晶表示装置駆動用の半導体素子93が電気接続されている。なお、液晶表示装置の画面の大きさを制約しないように、この例では、回路基板91を折り曲げて、液晶表示装置の背面側において半導体素子93が電気接続されている。また、半導体素子93は、実装が容易なようにTABテープ92に搭載された状態で、回路基板91と電気接続されている。したがって、この例の場合、回路基板保護膜90は、回路基板91の保護ばかりか、回路基板91とTABテープ92との接続箇所および半導体素子93とTABテープ92との接続箇所についても保護することになる。

【0061】ここで、回路基板保護用材料の用途には、従来、光硬化型のポリイミド系樹脂やアクリル系樹脂が多用されていた。このうち、光硬化型のポリイミド系樹脂は、吸湿して密着力が低下したり、硬化により着色したり、あるいは硬化反応が遅い場合があるなどの問題が見られ、一方、光硬化型のアクリル系樹脂は、酸素阻害を受けて密着力が低下したり、生産性が低かったり、弾性率が低いなどの問題が見られた。それに対し、本発明の回路基板保護用材料は、回路基板91の構成材料であるエポキシ樹脂やセラミック材料等に対して優れた密着力を優すことができる。また、本発明の回路基板保護用材料は、光酸発生剤を用いているため、大気下、室温条件において、光硬化させることができ、酸素阻害の問題

がない。さらに、回路基板保護用材料を光硬化して得られた回路基板保護膜90は、透明性が高く保護すべき回路パターンの状態を認識することができ、しかも不純物イオンの含有量が少なくいため耐腐食性に優れている。

【0062】なお、本発明の電子部品用材料を回路基板保護用材料に使用する場合、無機粒子やゴム成分、あるいは反応性希釈剤を添加することが好ましい。このようにシリカ粒子等を添加することにより、回路基板保護用材料が光硬化する際の硬化収縮を低減させたり、機械的強度を高めたり、あるいは、回路基板保護膜90付き回路基板(FPC)91の耐久性や信頼性を向上させるとともに、フレキシブル性を損なうことがない。例えば、無機粒子として、平均粒子径が0.001～0.2μmのシリカ粒子や、ゴム成分として、分子量1000～10000のシラノール末端ポリジメチルシリコンを、それぞれ(A)成分100重量部あたり、0.1～50重量部の範囲内で添加することにより、回路基板保護用材料93の撥水性や防汚性を著しく向上させて、結果として、耐久性や信頼性をさらに向上させることができる。

【0063】〔第10の実施形態〕本発明の第10の実施形態は、第1の実施形態である電子部品用材料をネガ型エッチングレジスト用材料に使用した実施態様である。図10を参照しながら説明する。図10(a)～(e)は、ネガ型エッチングレジスト用材料を用いて、半導体素子等における配線パターン111を製造する方法を示す図である。すなわち、図10(a)に示すように、基板112上に積層された導体113を用意した後、図10(b)に示すように、本発明のネガ型エッチングレジスト用材料114を1～20μmの厚さに積層する。次いで、図10(c)に示すように、パターンマスク115を介して、紫外線116をパターン露光した後、図10(d)に示すように、アルカリ現像し、エッチング用レジスト118を形成する。次いで、エッチング用レジスト118間に露出した導体113をエッチングし、配線パターン111とする。なお、図示しないが、その後、エッチング用レジスト118を除去しても良いし、あるいは、そのまま残して電気絶縁性膜(層間絶縁性膜)として利用することもできる。さらに配線パターン111は、導体113を無電解めっき、あるいはスパッタなどにより形成し、エッチングレジストの代わりにめっきレジストとして用い、電解めっきで形成することもできる。

【0064】ここで、レジスト用材料の用途には、従来、光硬化型のフェノール系樹脂等が多用されていた。かかるフェノール系樹脂は、吸湿して密着力が低下したり、あるいは硬化反応が遅いなどの問題が見られ、また、不純物イオンを多く含んでいるため、耐電触性に乏しいなどの問題が見られた。それに対し、本発明のレジ

スト用材料114は、吸湿性が少ないばかりか、基板112に対して優れた密着力を示すことができる。また、本発明のレジスト用材料は、光酸発生剤を用いているため、短時間で光硬化させることができる。さらに、本発明のレジスト用材料114から光硬化して得られるエッチング用レジスト118は、透明性が高く、保護すべき配線パターン111の状態を認識することができ、しかも不純物イオンの含有量が少ないため耐腐食性にも優れている。その他、本発明のレジスト用材料114は、解像度や酸素プラズマ耐性に優れているという特徴もある。

【0065】なお、本発明の電子部品用材料をエッチングレジスト用材料114に使用する場合、オキセタン基を含むシラン化合物、例えば、(3-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)プロピルトリエトキシシラン)を、(A)成分100重量部あたり、0.01~10重量部の範囲内で添加しておくことが好ましい。このように構成することにより、さらに現像性を向上させることが可能である。さらに、エッチング耐性を高めるために、無機充填材を添加することが好ましい。その他、本発明のエッチングレジスト用材料114に、ジアゾ化合物、例えば、ジアゾナフトキノン化合物やジアゾメルドラム酸等を、(A)成分100重量部あたり、0.1~30重量部の範囲内で添加するか、あるいは(A)成分のヒドロキシ基の一部を $\alpha$ -ブトキシカルボニル基( $\alpha$ -BOC)で置換することにより、ポジ型エッチングレジスト用材料とすることも可能である。よって、かかるポジ型エッチングレジスト用材料を、下層レジストの上に積層することにより、いわゆる二層レジストとして構成することができ、三層レジストと比較して、より高い解像度やプロセス容易性を得ることができる。

【0066】[第11の実施形態]本発明の第11の実施形態は、第1の実施形態である電子部品用材料を液晶封止用材料に使用した実施態様である。図11を参照しながら説明する。図11は、透明電極120が設けられたガラス基板121と、対向電極122が設けられたもう一对のガラス基板123との間に液晶124を注入し、その周囲を液晶封止用材料125でシールした後、光硬化して構成した液晶表示装置(LCD)126の一例における断面図である。

【0067】ここで、液晶封止用材料の用途には、従来、熱硬化型の液状エポキシ系樹脂や熱硬化型のシリコン系樹脂が多用されていた。したがって、吸湿して液晶シール性が低下したり、あるいは、高温で加熱する必要があるため、液晶を劣化させたり、生産性が乏しかったり、さらには、硬化物において高い内部応力が発生し、クラックが生じやすいなどの問題が見られた。それに対し、本発明の液晶封止用材料125は、ガラス基板121、123に対する密着力に優れており、優れた液晶シール性を示すことができる。また、本発明の液晶封

止用材料125は、大気下、室温条件において、露光することにより光硬化させることができるため、加熱硬化型の封止材料を使用した場合と比較して、液晶124を劣化させることがない。さらに、本発明の液晶封止用材料125は、化学的に安定であり、液晶124に直接接触しても、液晶封止用材料125自身が劣化したり、あるいは、液晶124に対して劣化作用を与えることがない。

【0068】なお、本発明の電子部品用材料を液晶封止用材料に使用する場合、液晶124の封止性を良好にし、さらに熱膨張係数を低下しやすいうように、カップリング剤を添加したり、あるいは、対向するガラス基板121、123の間隙が変化しないように、ガラスビーズ等からなるスペーサー127を添加しておくことが好ましい。

【0069】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例の記載内容に限定されるものではない。また、実施例中、各成分の配合量は特に記載のない限り重量部を意味している。

【0070】[実施例1]

(電子部品用材料の調製)攪拌機付の容器内に、メチルトリエトキシシラン(80.0g、0.558mol)と、電気伝導率が $8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水(16.0g、0.889mol)とを収容した後、温度60℃、6時間の条件で加熱攪拌することにより、メチルトリエトキシシランの加水分解を行った。次いで、メチルイソブチルケトン(以下、MIBKと略記)を滴下しながら、加水分解により副生したメタノールを蒸留除去した。そして、最終的に固形分を22重量%に調整した、本発明の(A)成分であるポリシロキサンを含有する溶液(以下、ポリシロキサン溶液1と称する。)を得た。得られたポリシロキサン溶液1について、GPCを用いてポリスチレン換算の重量平均分子量を測定したところ、1500という値が得られた。次いで、得られたポリシロキサン溶液1(22重量%固形分)100重量部あたり、(B)成分として、光酸発生剤(サートマー社製、CD1012)を0.7重量部と、(C)成分として、脱水剤であるオルト矽酸メチル3.0重量部と、増感剤としてジエチルチオキサントンを0.01重量部とをそれぞれ添加して、電子部品用材料を得た。

【0071】(電子部品用材料の評価)

(1)光硬化性

得られた電子部品用材料を大気条件下、バーコータを用いて、石英板上に厚さが3 $\mu\text{m}$ となるように塗膜を形成した。形成した塗膜に対して、大気下、温度25℃で、それぞれ露光量が100mJ/cm<sup>2</sup>(照射時間1秒)、200mJ/cm<sup>2</sup>(照射時間2秒)、および300mJ/cm<sup>2</sup>(照射時間3秒)となるように、オー

W)を用いて紫外線を照射し、硬化膜を形成した。得られた硬化膜につき、指触で表面タックを測定し、以下の基準で光硬化性を評価した。結果を表1に示す。

◎：100mJ/cm<sup>2</sup>露光後、硬化膜の表面タックがない。

○：200mJ/cm<sup>2</sup>露光後、硬化膜の表面タックがない。

△：300mJ/cm<sup>2</sup>露光後、硬化膜の表面タックがない。

×：300mJ/cm<sup>2</sup>露光後、硬化膜の表面タックがある。

#### 【0072】(2) 透明性

電子部品用材料を石英板上に回転塗布した後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、露光量が200mJ/cm<sup>2</sup>となるように紫外線を照射し、厚さ10μmの硬化膜を形成した。次いで、分光光度計を用いて、波長550nmにおける光透過率(T/%)を測定し、得られた光透過率から以下の基準で透明性を評価した。結果を表1に示す。

○：光透過率が95%以上の値である。

△：光透過率が80~95%未満の値である。

×：光透過率が80%未満の値である。

#### 【0073】(3) 5%重量減少温度

電子部品用材料をシリコンウエファー上に回転塗布した後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、露光量が200mJ/cm<sup>2</sup>となるように紫外線を照射し、厚さ5μmの硬化膜を形成した。得られた硬化膜につき、TGAを用いて、窒素中で加熱し、初期重量(100%)から5%減少したときの温度(5%重量減少温度)を測定した。また、紫外線硬化後、200℃、10分の条件でポストバークして得られた硬化膜につき、TGAを用いて、同様に5%重量減少温度を測定した。それぞれの結果を表1に示す。

#### 【0074】(4) 密着力

電子部品用材料を、アルミナ基板および銅板上にそれぞれ回転塗布した後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、露光量が200mJ/cm<sup>2</sup>となるように紫外線を照射し、厚さ3μmの硬化膜を形成した。次いで、温度121℃、湿度100%RH、圧力2atm、24時間の条件でPCT試験を実施し、その後、JIS 5400に準拠した基盤目試験を行い、上記基板に対する密着力を、以下の基準に基づいて評価した。得られた結果を表1に示す。

◎：基盤目100個中、全く剥がれが観察されなかった。

○：基盤目100個中、1~10個の剥がれが観察された。

△：11~20個の剥がれが観察された。

×：基盤目100個中、20個以上の剥がれが観察された。

#### 【0075】(5) 不純物イオン含有量

電子部品用材料をシリコンウエファー上に回転塗布した後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、露光量が200mJ/cm<sup>2</sup>となるように紫外線を照射し、厚さ5μmの硬化膜を形成した。得られた硬化膜中の不純物イオン含有量(Na, K, Fe)を原子吸光法により測定した。得られた結果を表1に示す。

#### 【0076】(6) 比誘電率

電子部品用材料を石英ガラス上に回転塗布した後、前記コンベア式高圧水銀ランプを用いて、露光量が200mJ/cm<sup>2</sup>となるように紫外線を照射し、厚さ3μmの硬化膜を形成し、さらに100℃、1時間の条件でポストバークした。この硬化膜の比誘電率を、周波数100kHzの条件で、誘電率計により測定した。得られた結果を表1に示す。

#### 【0077】(7) 保存安定性

電子部品用材料を温度40℃で1ヶ月間および3ヶ月間保管した後、目視で外観変化(粘度増加)を測定し、さらに上記(1)の光硬化性を測定して、以下の基準で保存安定性を評価した。結果を表1に示す。

◎：3ヶ月経過後も、外観変化や光硬化性の変化は観察されない。

○：1ヶ月経過後も、外観変化や光硬化性の変化は観察されない。

×：1ヶ月経過後に、外観変化あるいは光硬化性の低下が観察される。

【0078】以上の結果から理解されるように、脱水剤(成分C)を添加することにより、電子部品用材料の保存安定性を著しく高めることができ、また、光硬化性を高める効果を発現させることが確認された。また、得られた光硬化物は、優れた耐熱性、透明性、密着性、比誘電率等を有していることが確認された。なお、かかる効果は、後述する比較例1の結果と対比させると、さらに明確になる。

#### 【0079】[実施例2]

(電子部品用材料の調製) コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備え付けたセバブルフラスコに、n-ブチルアクリレート(115g、0.808mol)、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(50.1g、0.202mol)、p-イソプロペニルフェノール(108.3g、0.808mol)、メタクリル酸(104.4g、1.213mol)、トリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカ-8-イル=メタクリレート(222.3g、1.010mol)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)(18g、0.0737mol)、乳酸エチル(900g)を入れた。窒素置換した後内温=90℃にて6hバッチ重合し、共重合体溶液1を得た。共重合体は、固形分率=39.1%、ビニル単量体の重合添加率は99%、重量平均分子量=22300、数平均分子量=7800であ

った。次に、コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備え付けたセパラブルフラスコに、合成したこの共重合体(767g、固形分=300g)、乳酸エチル(1033g)、トリメトキシメチルシラン(1055g、7.75mol)、メチルオキシセタニルメトキシプロピルトリエトキシシラン(27.5g、0.859mol)を入れた。内温=60℃まで昇温後、電気伝導度が $8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水(232g、12.9mol)を反応器に仕込み、内温=60℃にて6hバッチ重合した。固形分率=29.4%、シラン単量体の重合添加率は99%、重量平均分子量=13100、数平均分子量=1120であった。加水分解により副製したアルコールと乳酸エチルを真空ポンプを備え付けたロータリーエバポレーターを用い60℃にて除去し、固形分60重量%のアクリルポリマー・ポリシロキサンハイブリッド体溶液を得た(以下、ポリシロキサン溶液2と称する)。次いで、得られたポリシロキサン溶液2(60重量%固形分)100重量部あたり、(B)成分として、光酸発生剤、トリフェニルスルフォントリフルオロメタンスルフォネートを1重量部と、増感剤、9-アントラセンメタノールを0.33重量部と、(C)成分として、脱水剤であるオルト蟻酸メチル3重量部とをそれぞれ添加して、電子部品用材料を得た。

【0080】(電子部品用材料の評価)実施例1と同様に、光硬化性、透明性、5%重量減少温度、密着性、不純物イオン含有量、比誘電率(ポストベーク条件200℃、1時間)、保存安定性をそれぞれ測定した。得られた結果を表1に示す。また、実施例2においては、電子部品用材料の柔軟性(マンドレル試験)を評価した。すなわち、電子部品用材料を、縦10cm×横10cm×厚さ120μmのPETフィルム上にバーコーターで塗布し、露光量が300mJ/cm<sup>2</sup>となるように紫外線を照射し、厚さ5μmの硬化膜を形成した。次に、直径が1、5、8、10mmの金属棒に巻き付けて、5秒間静置した。その後硬化膜の表面を顕微鏡(倍率50倍)で観察した。その結果、直径1mmの金属棒を使用した場合であっても、クラックの発生は観察されなかった。

【0081】以上の結果から理解されるように、電子部品用材料中にアクリルシリコン重合体を含む場合にも、脱水剤(成分C)を添加することにより、電子部品用材料の保存安定性を著しく高めることができ、また、光硬化性を高める効果を発現させることが確認された。また、得られた光硬化物は、優れた耐熱性、透明性、密着性、比誘電率等を有していることが確認された。なお、かかる効果は、後述する比較例1の結果と対比させると、さらに明確になる。

#### 【0082】[実施例3]

(電子部品用材料の調製)内容積1.0リットルの電磁攪拌機を備えたステンレス製のオートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、酢酸エチル(重合溶剤)300g

と、エチルビニルエーテル24.0gと、ヒドロキシブチルビニルエーテル25.8gと、ノニオン性反応性乳化剤NE-30(旭電化工業(株)製)10.0gと、ラジカル発生剤としてアゾ基含有ポリジメチルシロキサンVPS-1001(和光純薬工業(株)製)1.0gと、過酸化ラウロイル0.5gとを収容した。次いで、ヘキサフルオロプロピレン(ガス)99.9gをオートクレーブ内に導入した後、温度70℃、20時間の条件でラジカル重合反応を行い、フッ素含有共重合体を得た。得られたフッ素含有重合体について、フッ素含量をアリザリンコンプレクソン法に準拠して測定したところ、46.1重量%であった。

【0083】次いで、フッ素含有重合体100gと、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン20gと、メチルイソブチルケトン500gと、ジブチルスズジラウレート0.01gとを攪拌機付きの反応容器内に収容した。次いで、攪拌しながら、窒素ガス雰囲気下、温度20℃、12時間の条件で、フッ素含有共重合体とγ-イソシアネートプロピルトリエトキシシランとを反応させて、シラン変性されたフッ素含有共重合体を得た。

【0084】一方、攪拌機付き容器内に、メチルトリメトキシシラン(MTMS)80gと、電気伝導率が $8 \times 10^{-3} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水16gとを収容した後、温度60℃、6時間の条件で、MTMSの加水分解を行った。次いで、メチルイソブチルケトンを滴下しながら、加水分解により副生したメタノールを蒸留除去し、最終的に固形分濃度が22重量%のMTMS縮合物溶液を得た。

【0085】得られたシラン変性されたフッ素含有共重合体溶液(メチルイソブチルケトン22重量%溶液)30gと、MTMS縮合物溶液(固形分濃度が22重量%)70gと、光酸発生剤としてのサンエイDSI-100(三新化学工業(株)製)0.66gと、オルト蟻酸メチル3.0gとを均一に混合攪拌して、電子部品用材料を得た。

【0086】(電子部品用材料の評価)実施例1および2と同様に、光硬化性、透明性、5%重量減少温度、密着性、不純物イオン含有量、比誘電率(ポストベーク条件200℃、1時間)、保存安定性および柔軟性をそれぞれ測定した。得られた結果を表1に示す。得られた結果から理解されるように、電子部品用材料中にシラン変性されたフッ素含有共重合体を含む場合にも、脱水剤(成分C)を添加することにより、電子部品用材料の保存安定性を著しく高めることができ、また、光硬化性を高める効果を発現させることが確認された。また、得られた光硬化物は、優れた耐熱性、透明性、密着性、比誘電率等を有していることが確認された。

#### 【0087】[比較例1]

(電子部品用材料の作製)実施例1と比較して脱水剤を

10

20

30

40

50



添加しない以外、実施例1と同様に電子部品用材料を調製した。すなわち、ポリシロキサン溶液1 100重量部あたり、光酸発生剤（サートマー社製、CD1012）を0.7重量部添加して、電子部品用材料を得た。

【0088】（電子部品用材料の評価）実施例1と同様に、得られた電子部品用材料につき、光硬化性や保存安定性等の評価を行った。それぞれの結果を表1に示す。実施例1における結果との比較から、比較例1においては脱水剤を添加していないため、電子部品用材料における光硬化性や保存安定性が相対的に低下していることが確認された。

【0089】〔比較例2〕

（電子部品用材料の作製）実施例2と比較して脱水剤を添加しない以外、実施例2と同様に電子部品用材料を調\*

\*製した。すなわち、ポリシロキサン溶液1（固形分および溶剤）318重量部と、アクリルシリコン重合体溶液1（固形分および溶剤）60重量部と、光酸発生剤CD1012（サートマー社製）3重量部とを均一に混合して電子部品用材料を得た。

【0090】（電子部品用材料の評価）実施例1および2と同様に、得られた電子部品用材料につき、光硬化性や保存安定性等の評価を行った。それぞれの結果を表1に示す。実施例1における結果との比較から、比較例1においては脱水剤を添加していないため、電子部品用材料における光硬化性や保存安定性が相対的に低下していることが確認された。

【0091】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
ポリシロキサン溶液1	100			100	
ポリシロキサン溶液2		100			100
ポリシロキサン溶液3			100		
光酸発生剤1	0.7			0.7	
光酸発生剤2		1.0			1.0
増感剤		0.3			0.3
脱水剤	3.0	3.0			
光硬化性	◎	◎	◎	○	○
透明性	○	○	○	○	○
5%重量減少温度(℃)	430	320	330	410	320
密着性 アルミナ基板 銅板	◎ ◎	◎ ◎	○ ○	○ ○	○ ○
イオン含有量 (ppm)					
Na	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001
K	ND	ND	ND	ND	ND
F	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003
比誘電率 (100MHz)	3.2	3.2	3.1	3.2	3.2
保存安定性	◎	◎	◎	×	×

\*NDは検出限界以下であることを示す。

【0092】〔実施例4〕実施例3で調製した電子部品用材料を25μm厚銅張ポリエステル基材（50μm）上にスピンコートした後、100℃、10分間の条件でブリベークし、膜厚5μmのエッチング用レジスト膜を形成した。この回路基板保護膜上にパターンマスク（最小幅パターン：2μm）を載せ、高圧水銀灯により、露光量500mJ/cm<sup>2</sup>となるように紫外線を露光した。次いで、MIBKを用いて未露光部分を現像（洗浄除去）した後、塗膜を乾燥させた。顕微鏡を用いて、得られた塗膜のパターン形状を観察したところ、パターンマスクの最小幅である2μmのパターンが再現性良く形成されていることを確認した。また、半田処理を行ったところ、回路基板保護膜について、特に変形や損傷は見られなかった。

【0093】次いで、実施例2で調製した電子部品用材料を銅張ガラスエポキシ基材上にスピンコートした後、100℃、10分の条件でブリベークし、膜厚30μm

の薄膜を形成した。この薄膜に対し、直径が25、50、75、および100μmの穿孔パターンが形成されたテスト用フィルムマスクを介して、高圧水銀灯により、露光量500mJ/cm<sup>2</sup>となるように紫外線を露光した。ついでテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド溶液（濃度2.38重量%）を用い、室温で1分ディッピングする事により現像処理を行い、銅金属層に至るビアホールを有する絶縁層を形成した基材を得た。得られたビアホールを、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、最小径の穿孔パターンである25μmのビアホールが、金属層まで貫通していることを確認した。次に、ビアホールを有する絶縁層上に、アネルパSPF-430H（日本電気（株）製）を用いて、初期圧力10<sup>-4</sup>Pa、アルゴン注入後10<sup>-1</sup>Paの条件で電圧560V、電流0.4Aで10分間スパッタ処理することにより、厚さ3000Åの銅層を形成した。スパッタ処理後、絶縁層の外観を観察したところ、クラックの発生は見られず、

良好なスパッタ耐性を有することを確認した。さらに硫酸銅-硫酸水溶液（硫酸銅濃度 210 g/L、硫酸濃度 52 g/L、pH=1.0）を電解銅メッキ液として用い電解銅メッキ処理を行った。電解銅メッキ処理時の電流密度を 3.0 mA/dm とし、合計の厚みが約 20 μm の銅金属層を絶縁層表面全体にわたって形成した。その後、150℃で1時間加熱処理した。形成した金属銅層に 1 cm 間隔の切り込みを形成し、端面からピールテスターで剥離させることにより、銅金属層のピール強度（JIS C 6418）を測定した。その結果、1100 g/cm というピール強度の値が得られ、良好な銅密着性を示すことを確認した。

【0094】

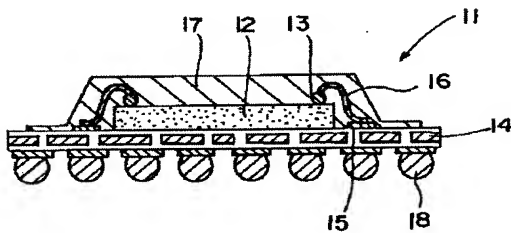
【発明の効果】本発明の電子部品用材料によれば、優れた保存安定性や光硬化性を示すことができ、しかも耐熱性、密着性、電気絶縁性、比誘電率、透明性等に優れた光硬化物を短時間で得ることができるようになった。なお、本発明の電子部品用材料は、光硬化性であるばかりか、熱硬化性の特性も有しており、適宜組み合わせで硬化させることも可能である。また、本発明の電子部品用材料の使用によれば、半導体封止用材料、半導体アンダーフィル用材料、層間絶縁膜用材料、半導体保護膜用材料、液晶封止用材料、回路保護用材料、または平坦化材料の用途において、保存安定性や光硬化性に優れた電子部品用材料を使用することができ、耐熱性、密着性、電気絶縁性、比誘電率、透明性等に優れた光硬化物を効率的に使用することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施形態におけるパッケージ基板（単層BGA）の断面図である。

【図2】第2の実施形態におけるTCP半導体装置の断面図である。

【図1】



\*【図3】第2の実施形態における半導体アンダーフィル用材料の充填方法例を示す図である。

【図4】第4の実施形態におけるFCOB半導体装置の断面図である。

【図5】第5の実施形態における半導体保護膜付き半導体素子の断面図である。

【図6】第6の実施形態における回路保護剤付き回路基板の断面図である。

【図7】第7の実施形態における回路保護剤付き回路基板の断面図である。

【図8】第8の実施形態における平坦化膜付き基板の断面図である。

【図9】第9の実施形態における液晶表示装置の断面図である。

【図10】第10の実施形態におけるエッチング方法例を示す図である。

【図11】第11の実施形態におけるエッチング方法例を示す図である。

【図12】ポストバーク温度と、現像特性との関係を説明するための図である。

【符号の説明】

12, 21 半導体素子

17 半導体封止用材料

25 半導体アンダーフィル用材料

42 フリップチップ実装用材料

54 半導体保護膜

63, 64 層間絶縁膜

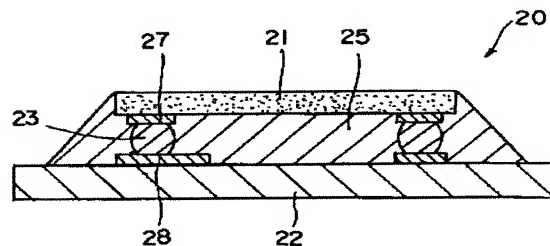
74 回路基材用材料

82 平坦化材料

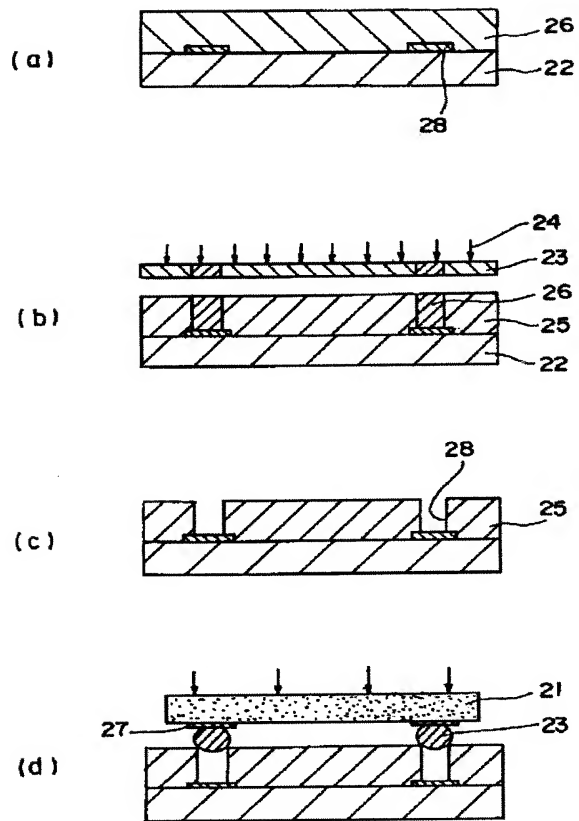
90 回路基板保護膜

114 レジスト用材料

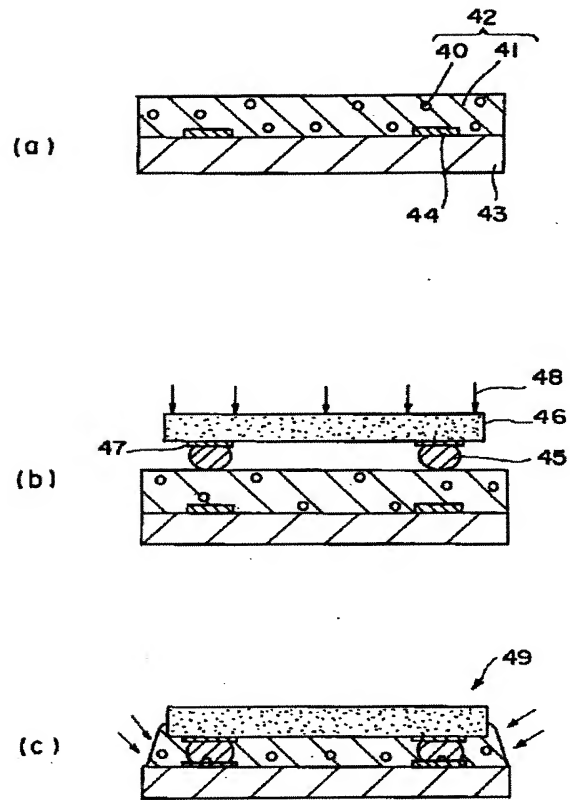
【図2】



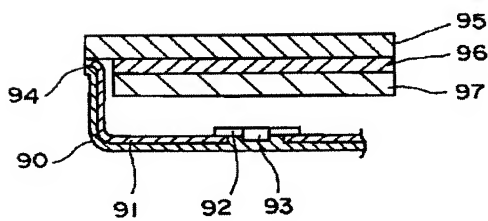
【図3】



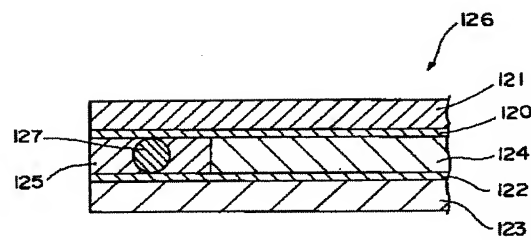
【図4】



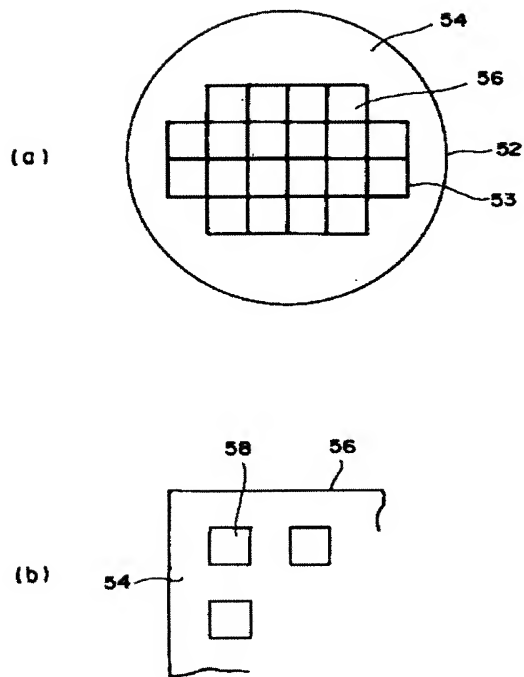
【図9】



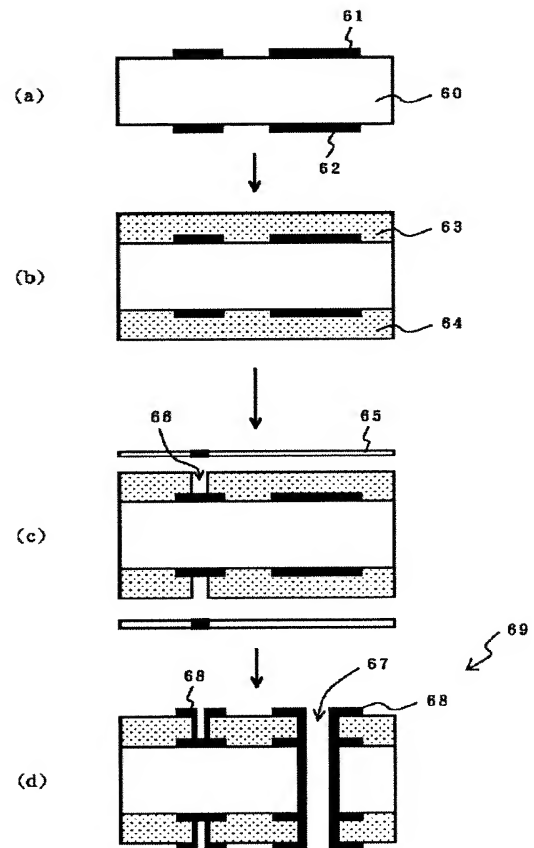
【図11】



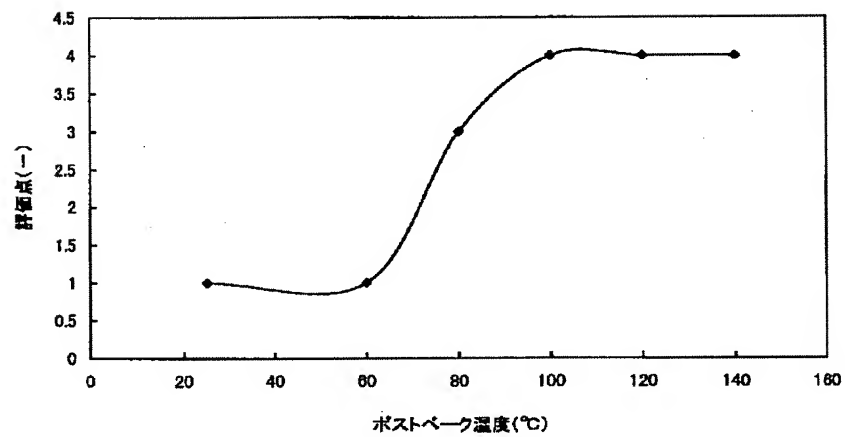
【図5】



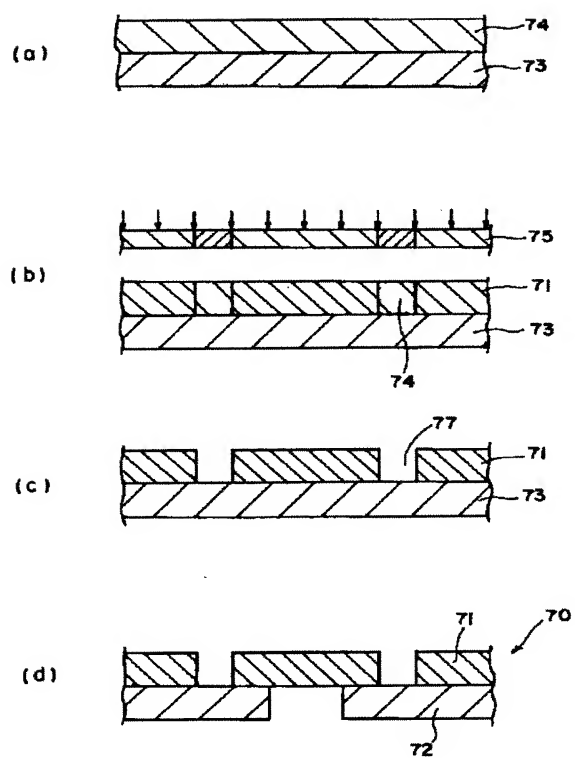
【図6】



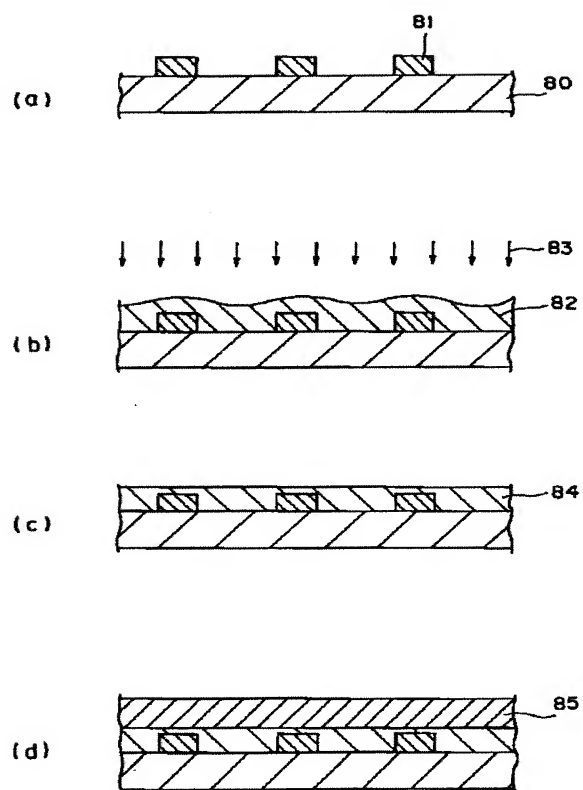
【図12】



【図7】

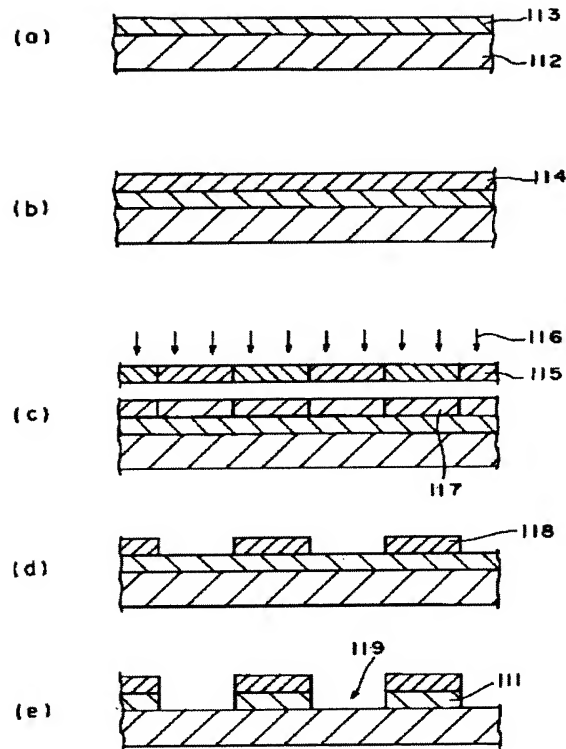


【図8】





【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
H 0 5 K	3/06	H 0 5 K	3/28
	3/28	H 0 1 L	21/30
			5 0 2 R

(72)発明者 宇高 友広  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72)発明者 千葉 秀貴  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

F ターム (参考) 2H025 AA00 AA10 AA14 AA20 AB15  
AB16 AB17 AC01 AD01 AD03  
BE00 BJ00 BJ06 CB33 CC20  
FA03 FA12 FA14 FA17 FA29  
2H089 MA04Y MA05Y MA07Y NA44  
PA16 QA06 QA07 TA07  
5E314 AA27 AA31 AA32 AA36 AA41  
AA42 BB13 CC02 CC07 CC17  
DD06 FF01 FF06 FF19 FF21  
GG03 GG08 GG11 GG26  
5E339 AA01 AA02 AB01 AB05 BC02  
BD02 BE13 CC01 CC02 CD01  
CE14 CE17 CF16 DD02 DD04